



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2022-0043569
(43) 공개일자 2022년04월05일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C01B 39/04 (2006.01) B01J 29/04 (2006.01)
B01J 35/08 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C01B 39/04 (2013.01)
B01J 29/04 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2020-0127122
(22) 출원일자 2020년09월29일
심사청구일자 2020년09월29일

(71) 출원인
서강대학교산학협력단
서울특별시 마포구 백범로 35 (신수동, 서강대학교)
(72) 발명자
하경수
경기도 하남시 위례중안로 215 위례 롯데캐슬
6404동 1102호
김찬우
서울특별시 마포구 백범로 13 (대흥동, 신촌르메
이에르타운II) 701호
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인 아이퍼스

전체 청구항 수 : 총 19 항

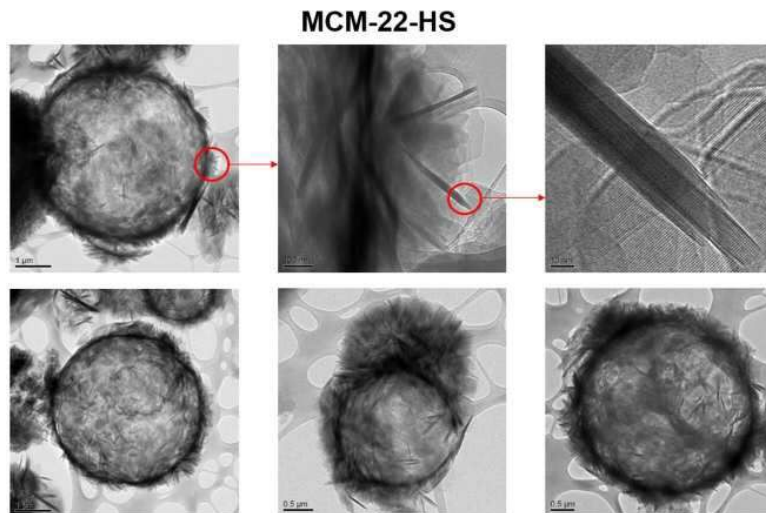
(54) 발명의 명칭 매크로스케일 중공구조의 MWW-타입 제올라이트

(57) 요약

본 발명은 탄소 구(carbon sphere)의 친수성 표면을 경질 주형으로 한 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트 중공 구(zeolite hollow spheres)로서, 제올라이트 골격은 다수의 채널 또는 기공들(channels or pores)이 상호 연결된 다공성 결정질 제올라이트 물질(ordered, porous crystalline materials)이 형성하는 미세 기공을 가진 구조를 가진 것이 특징인 제올라이트 중공 구를 제공한다.

본 발명에 따른 제올라이트 중공 구는 촉매, 흡착제 등 다양한 용도로 사용될 수 있다.

대표도 - 도8



(52) CPC특허분류

B01J 35/08 (2013.01)
C01P 2004/34 (2013.01)
C01P 2006/16 (2013.01)

(72) 발명자

심현진

경기도 성남시 중원구 제일로 73 5층 503호 (성남
동, 우원아파트)

이동민

서울특별시 강동구 고덕로 240 3동 1002호 (명
일동, 신동아아파트)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711104840
과제번호	2018M3D3A1A01018004
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	기후변화대응기술개발(R&D)
연구과제명	메탄으로부터 경질 탄화수소를 경유한 방향족 제조기술 개발
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2020.01.01 ~ 2020.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711116484
과제번호	2019M3F4A1073040
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	탄소자원화기술고도화(R&D)
연구과제명	탄소복합체 기반 촉매를 활용한 고효율 피셔-트롭시 반응
기 여 율	1/2
과제수행기관명	서강대학교 산학협력단
연구기간	2020.03.01 ~ 2020.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트 중공 구(zeolite hollow spheres)의 제조방법에 있어서,

적어도 일부 일반식 $(CH_2O)_n$ 로 표시되는 탄수화물을 열수 탄화(hydrothermal carbonization)시켜 합성된, 친수성 표면을 가진 탄소 구(carbon sphere)를 준비하는 제1단계;

경질 주형으로 제1단계의 친수성 표면을 가진 탄소 구, 실리카 공급원, 및 유기주형화합물을 함유하는 제올라이트 합성젤을 준비하는 제2단계;

탄소 구의 친수성 표면을 경질 주형으로 한 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공의 골격을 형성하는 제올라이트 중공 구를 합성하는 제3단계; 및

선택적으로(optionally) 경질 주형으로 사용한 탄소 구를 제거하는 제4단계를 포함하는 것이 특징인 제올라이트 중공 구의 제조방법.

청구항 2

제1항에 있어서, 경질주형인 탄소 구의 모양과 동일한 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트를 합성하는 것이 특징인 제올라이트 중공 구의 제조방법.

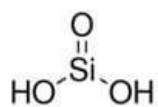
청구항 3

제1항에 있어서, 제1단계는 수열합성 후 세척, 건조 및 소성을 통해 비정질 탄소 구를 준비하는 것이 특징인 제올라이트 중공 구의 제조방법.

청구항 4

제1항에 있어서, 제3단계는 탄소 구의 친수성 표면을 경질 주형으로 하고, 실리카 공급원(silica source)으로 하기 화학식 1의 규산(silicic acid)를 사용하여 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정을 성장시켜 매크로 기공(macropore)의 골격 (architecture)을 형성하는 것이 특징인 제올라이트 중공 구의 제조방법.

[화학식 1]



청구항 5

제1항에 있어서, 제3단계에서 형성되는, 중공 구의 벽체를 형성하는 제올라이트 골격은 다수의 채널 또는 기공들(channels or pores)이 상호 연결된 다공성 결정질 제올라이트 물질(ordered, porous crystalline materials)이 형성하는 미세 기공을 가진 구조를 가진 것이 특징인 제올라이트 중공 구의 제조방법.

청구항 6

제5항에 있어서, 다공성 결정질 제올라이트 물질은 MWW-타입 제올라이트인 것이 특징인 제올라이트 중공 구의 제조방법.

청구항 7

제1항에 있어서, 제1단계에서 친수성 표면을 가진 탄소 구는 플로로글루시놀(phloroglucinol) 첨가제와 함께 6탄당 기반 탄화수소를 열수 탄화(hydrothermal carbonization)시켜 합성한 것이 특징인 제올라이트 중공 구의

제조방법.

청구항 8

제1항에 있어서, 제1단계는 친수성을 가진 탄소 구의 합성 조건을 조절하여 경질 주형의 크기 및/또는 표면 친수성 작용기를 조절하는 것이 특징인 제올라이트 제조방법.

청구항 9

제1항에 있어서, 촉매, 촉매지지체, 흡착제, 이온교환제 또는 흡수체로 사용되는 제올라이트 중공 구를 제조하는 것이 특징인 제올라이트 중공 구의 제조방법.

청구항 10

탄소 구(carbon sphere)의 친수성 표면을 경질 주형으로 한 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트 중공 구(zeolite hollow spheres)로서, 제올라이트 골격은 다수의 채널 또는 기공들(channels or pores)이 상호 연결된 다공성 결정질 제올라이트 물질(ordered, porous crystalline materials)이 형성하는 미세 기공을 가진 구조를 가진 것이 특징인 제올라이트 중공 구.

청구항 11

제10항에 있어서, 친수성 표면을 가진 탄소 구는 5탄당 또는 6탄당 기반 탄화수소를 열수 탄화(hydrothermal carbonization)시켜 합성한 것이 특징인 제올라이트 중공 구.

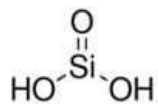
청구항 12

제10항에 있어서, 다공성 결정질 제올라이트 물질은 MWW-타입 제올라이트인 것이 특징인 제올라이트 중공 구.

청구항 13

제10항에 있어서, 탄소 구의 친수성 표면을 경질 주형으로 하고, 실리카 공급원(silica source)으로 하기 화학식 1의 규산(silicic acid)를 사용하여 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정을 성장시켜 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 것이 특징인 제올라이트 중공 구.

[화학식 1]



청구항 14

제10항에 있어서, 탄소 구가 제거 또는 제거되지 아니한 것이 특징인 제올라이트 중공 구.

청구항 15

제10항에 있어서, 중공 구의 외측 평균 직경은 2 내지 15 μm 인 것이 특징인 제올라이트 중공 구.

청구항 16

제10항에 있어서, 촉매, 촉매지지체, 흡착제, 이온교환제 또는 흡수체로 사용되는 것이 특징인 제올라이트 중공 구.

청구항 17

제16항에 있어서, 탄화수소 전환용 촉매인 것이 특징인 제올라이트 중공 구.

청구항 18

제10항 내지 제15항 중 어느 한 항에 기재된 제올라이트 중공 구를 함유하는 것이 특징인 촉매, 촉매지지체, 흡착제, 이온교환제 또는 흡수체.

청구항 19

제18항에 있어서, 탄소 구(carbon sphere)가 제거 또는 제거되지 아니한 제올라이트 중공 구를 함유하는 것이 특징인 촉매, 촉매지지체, 흡착제, 이온교환제 또는 흡수체.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공의 골격을 형성하는 제올라이트 중공 구, 예컨대 매크로스케일 중공구조의 MWW-타입 제올라이트 및 이의 제조방법 및 용도(예, 탄화수소 전환용 촉매)에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 나노세공체(nanoporous materials)는 일종의 나노구조 촉매(nanostructured catalyst)로서, 정유 및 석유화학, 에너지 전환 및 광촉매, 그린화학 및 환경분야, 비대칭 합성, 생체모방 기술, 분자인쇄 기술 등 다양한 분야에서 활용되고 있다.

[0003] IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) 정의에 따르면 나노세공체는 세공의 크기가 1~100 nm 사이인 다공성 물질을 의미하며 다시 세공의 크기에 따라 제올라이트를 포함한 미세세공체(microporous, 2 nm 이하), 메조포러스 카본 등을 포함한 메조세공체(mesoporous, 2~50 nm) 및 실리카 겔 등의 거대세공체(macroporous, 50 nm 이상)로 나누어진다.

[0005] 천연 및 합성 분자체 물질은 다양한 유형의 탄화수소 전환을 위한 촉매 성질을 갖는다. 몇몇 분자체, 제올라이트, AlPO, 메소다공성(mesoporous) 물질은 X선 회절(XRD)에 의해 정의되는 결정질 구조를 갖는 정렬된 다공성 결정질 물질(ordered, porous crystalline materials)이다. 결정질 분자체 물질 내에는 다수의 채널 또는 기공들(channels or pores)에 의해 상호 연결될 수 있는 다수의 공동(cavities)이 존재한다. 이들 공동 및 기공(cavities and pores)은 특정 분자체 물질 내에서 크기 면에서 균일하다. 기공들의 치수(dimensions)는 더 큰 치수의 것들을 거부하면서 특정 치수의 흡착 분자들에 대해 허용하도록 되어 있기 때문에, 이들 물질은 "분자체"로서 알려져 있으며, 다양한 산업 공정에서 이용되고 있다.

[0006] 이러한 천연 및 합성 분자체는 다양한 양이온-함유 결정질 실리케이트를 포함한다. 이들 실리케이트는 SiO₄와 주 기골표 13족 원소 산화물(예: AlO₄)의 견고한 3차원 골격(rigid three-dimensional framework)으로서 묘사될 수 있다. 4면체는 산소 원자들을 할당함으로써 가교결합되며, 13족 원소(예: 알루미늄)와 규소 원자의 합계 대 산소 원자의 비는 1:2이다. 13족 원소(예: 알루미늄)를 함유하는 4면체의 전자는 양이온의 결정 내 함유물(예: 양성자, 알칼리 금속 또는 알칼리 토 금속 양이온)에 의해 균형이 잡힌다. 이는 13족 원소(예: 알루미늄) 대 다양한 양이온(예컨대, H⁺, Ca²⁺/2, Sr²⁺/2, Na⁺, K⁺ 또는 Li⁺)의 수의 비가 1인 것으로 표기될 수 있다.

[0007] 제올라이트는 큰 기공 제올라이트, 중간 크기 기공 제올라이트 및 작은 기공 제올라이트로 분류될 수 있다. 큰 기공 제올라이트는 일반적으로 약 7 Å 이상의 기공 크기를 가지며, 비제한적인 예로 마자이트(mazzite), 오프레타이트(offretite), 제올라이트 L, VPI-5, 제올라이트 Y, 제올라이트 X, 오메가(omega) 및 베타(Beta)가 있다. 중간 크기 기공 제올라이트는 일반적으로 약 5 내지 약 7 Å 미만의 기공 크기를 가지며, 비제한적인 예로 ZSM-5, ZSM-11, ZSM-22, **MCM-22**, 실리칼라이트(silicalite) 1 및 실리칼라이트 2가 있다. 작은 기공 제올라이트는 약 3 내지 약 5.0 Å 미만의 구멍 크기를 가지며, 비제한적인 예로 ZK-4, ZSM-2, SAPO-34, SAPO-35, ZK-14, SAPO-42, ZK-21, ZK-22, ZK-5, ZK-20, 제올라이트 A, 차바자이트(chabazite), 제올라이트 T, 그멜리나이트(gmelinite), ALPO-17 및 클리놉티롤라이트(clinoptilolite)가 있다.

[0009] 제올라이트 합성을 위해 사용되는, 수열 합성법(hydrothermal synthesis)은 액상합성법의 하나로, 고온고압하에

서 물 또는 수용액(thermal solution or fluid)을 이용하여 물질을 합성하는 공정을 총칭한다. 금속염, 산화물, 수화물 또는 금속분말을 용액 상태나 현탁액 상태에서 물질의 용해도, 온도, 압력 및 용매의 농도에 의존하는 특성을 이용하여 합성하거나 결정을 성장시키는 방법이다. 수열합성은 뜨거운 물과 높은 압력 하에서 미네랄들의 용해도에 의존하는 single crystal의 합성방법으로 직접용융이 어려울 때 많이 쓰이는 합성방법이다. 수열합성에서 hydrothermal solution(or fluid)의 역할은 수열합성시 열과 압력의 전달 매체로서 반응제, 용매, 표면흡착제, 촉매 등의 역할을 하며 화학반응과 결정화 촉진, 이온교환이나 추출시 반응용매 역할, 침식 및 고화 작용제의 역할을 한다. 수열합성법은 반응속도가 빠르고 분산성이 좋아, 균일한 결정상을 갖는 고용체나 화합물 제조가 용이하다. 또한, 압력, 온도, 용액 및 첨가제를 조절하여, 입경, 형상, 입도분포, 조성 및 순도 제어 가능하다. 또한, 균일한 결정상의 미세입자 제조가 가능하다.

- [0011] 한편, 헥사메틸렌이민은 MCM-56의 열수 반응 합성을 위한 유도제(directing agent)로서 작용하는 유기 첨가제이다(미국 특허 제5,362,697호). 헥사메틸렌이민은 또한 결정질 분자체 **MCM-22**(미국 특허 제4,954,325호) 및 MCM-49(미국 특허 제5,236,575호)의 합성 시 유도제(directing agent)로서 사용될 수 있다. 제올라이트 SSZ-25(미국 특허 제 4,826,667 호)의 분자체는 아다만테인 4차 암모늄 이온을 함유하는 열수 반응 혼합물로부터 합성된다.
- [0012] MCM-22 분자체는 MWW 구조를 형성하는 분자체이고, 이의 합성방법은 USP4,954,325에 예시되어 있으며, 촉매제 캐리어로 삼는 촉매제로 알킬화, 톨루엔 불균화반응, 자일렌 이성화 반응(xylene isomerization) 등에 반응 중 모두 양호한 촉매 성능을 나타낸다.
- [0013] 본원에서, "**MCM-22** 계열 물질" ("**MCM-22** 계열의 물질" 또는 "**MCM-22** 계열의 분자체")은 (i) "MWW 골격 형태를 갖는 단위 셀"로부터 제조된 분자체(여기서, 단위 셀은 결정을 묘사하기 위해 3차원 공간으로 타일링된 원자들의 공간 배열(spatial arrangement of atoms which is tiled in three-dimensional space)임);
- [0014] (ii) "하나의 단위 셀 두께의 단층", 바람직하게는 하나의 c-단위 셀 두께를 형성하는, MWW 골격 유형 단위 셀의 2차원 타일링(tiling)으로부터 제조된 분자체;
- [0015] (iii) MWW 골격 형태를 갖는 단위 셀의 하나의 단위 셀 두께의 2개 이상의 단층들을 적층하거나, 패킹하거나, 또는 결합시킴으로써 제조된, "하나 이상 단위 셀 두께의 층"으로부터 제조된 분자체 (빌딩 블록의 적층은 규칙적 방식, 비규칙적 방식, 랜덤 방식 또는 이들의 임의의 조합으로 존재할 수 있음) 및
- [0016] (iv) MWW 골격 형태를 갖는 단위 셀의 임의의 규칙적 또는 랜덤 2차원 또는 3차원 조합에 의해 제조된 분자체일 수 있다.
- [0017] **MCM-22** 계열 물질은 12.4 ± 0.25 , 3.57 ± 0.07 및 3.42 ± 0.07 Å에서의 d-간격(d-spacing) 최대치를 포함하는 X선 회절 패턴을 가진다. 또한, **MCM-22** 계열 물질은 12.4 ± 0.25 , 6.9 ± 0.15 , 3.57 ± 0.07 및 3.42 ± 0.07 Å에서의 d-간격 최대치를 포함하는 X선 회절 패턴을 가진다.
- [0018] **MCM-22** 계열에 속하는 물질은 **MCM-22**(미국 특허 제 4,954,325 호), PSH-3(미국 특허 제 4,439,409 호), SSZ-25(미국 특허 제 4,826,667 호), ERB-1(유럽 특허 제 0293032 호), ITQ-1(미국 특허 제 6,077,498 호), ITQ-2(국제 특허 공개 제 WO97/17290 호), ITQ-30(국제 특허 공개 제 WO2005/118476 호), MCM-36(미국 특허 제 5,250,277 호), MCM-49(미국 특허 제 5,236,575 호) 및 MCM-56(미국 특허 제 5,362,697 호)을 포함한다.
- [0019] **MCM-22** 계열 분자체는 다양한 탄화수소 전환 공정들에서 유용한 것으로 밝혀졌다. **MCM-22** 계열 분자체는 방향족 화합물의 알킬화에 유용하다(미국 특허 제 6,936,744 호).
- [0021] 일반적으로 제올라이트는 결정성 알루미늄 실리케이트로 분자크기(0.2~2nm)의 미세세공(micropore)을 갖는 물질로서, 세공 특성과 이온 교환 기능에 의해 다양한 용도(촉매, 흡착제, 이온교환제, 흡수체 등)로 널리 사용되고 있다. 특히, 이들 제올라이트가 촉매 또는 촉매지지체로 사용될 때, 세공 특성은 촉매성능을 크게 좌우한다. 미세세공을 갖는 제올라이트에서, 분자가 세공 내에 확산-이동하여 반응할 때, 확산이 매우 느려 반응이 느리거나, 또는 부반응의 증가 또는 촉매 수명의 단축 등의 문제를 일으킨다. 이를 해결하기 위하여, 제올라이트 결정 크기를 작게 만들어 외부 표면적을 크게 만들고, 제올라이트 결정 내 이동거리를 짧게 만들거나, 제올라이트 결정 내에 중공을 만들어, 분자이동은 중공을 통해 일어나고 반응은 미세세공에서 일어나게 함으로써,

상기 미세세공 제올라이트의 단점을 극복하고자 하는 시도가 있어 왔다.

[0022] 미세세공만 있는 경우보다 미세세공과 중공을 동시에 가지게 되면 촉매 성능이 크게 향상되며, 특히 촉매수명이 길어지거나 선택성이 개선되는 장점을 가지게 된다. 미세세공만 있는 경우에는 반응물이나 생성물이 제올라이트 세공을 통과하는 길이가 길어 부반응이 일어나거나 코크를 생성시켜 촉매 수명을 단축시키며 분자의 확산속도를 느리게 한다. 한편 중공을 갖는 제올라이트의 경우 반응은 주로 미세세공 내에서 일어나나 물질(반응물이나 생성물)의 이동은 미세세공에 이웃하고 있는 중공을 통해 빠르게 일어나게 되어, 미세세공 내에서의 머무름 시간이 짧아 촉매의 선택성이 뛰어나고, 코크생성이 적어 촉매 수명이 긴 장점을 가지게 된다. 미세세공으로만 이루어진 제올라이트는 제올라이트 결정의 표면에서만 주로 반응에 참여하는 특성이 있으나, 중공을 갖는 제올라이트는 결정 전체에서 촉매반응에 참여함으로써 활용도가 높은 장점도 있다.

[0024] 중공을 갖는 제올라이트의 제조는 다양한 방법으로 시도되어 왔다.

[0025] 일례로, 문헌(*Catal. Sci. Technol.* 2017, 7, 560, Facile fabrication of ZSM-5 zeolite hollow spheres for catalytic conversion of methanol to aromatics)에서는, Soft template 제법으로, ZSM-5 중공 구를 합성하였다. 즉, Na⁺ EDTA와 n-butylamine을 soft template로 사용하였다. 그 결과, 도 12에 도시된 바와 같이, 크기가 약 30 - 50 μm 이며, 전체적으로 불균일한 모양의 구(sphere) 형태를 띄는 것으로 보였다. 따라서, Soft template보다 hard template 제법으로 합성하게 될 경우, 경질 주형(hard template)의 크기에 알맞게 성장하기 때문에 크기 및 모양의 조절에 용이할 것이다.

[0026] 분자체의 중공 구는 주형으로서 폴리스티렌 미소구체를 사용하고 층-층 자가 조립과 열수 또는 가스-상 변이 결정화 공정과 결합하여 주로 제조된다(*Chem. Commun.*, 2000, 2161-2162 and *Adv. Mater.* 2006, 18, 801-806). 석유기반 합성 고분자 비드(Polymer beads)를 사용하는 hard template 제법으로, 문헌 (*Chem. Commun.*, 2000, 2161-2162, Fabrication of hollow zeolite spheres ; Wang, X. D., Yang, W. L., Tang, Y., Wang, Y. J., Fu, S. K., & Gao, Z. (2000). Fabrication of hollow zeolite spheres. *Chemical communications*, (21), 2161-2162.)에서는 Polystyrene latex beads를 positive charge를 갖도록 전처리한 후 경질 주형(hard template)으로 사용하고 제올라이트의 결정 성장 유도하여, 중공 구(hollow sphere) silicalite-1, β 를 제조하였다(도 13). 도 14에 도시된 바와 같이, 경질 주형 크기(Hard template size)가 균일하기 때문에 만들어진 제올라이트 중공구(hollow sphere zeolite)도 균일한 크기를 갖는 것을 보였다. 그러나, 폴리머 미소구체를 경질 주형(hard template)으로서 사용한 분자체 중공 구 제조방법은 복잡한 작업단계들을 포함하며 제어가 잘 되지 않고 상대적으로 고비용이다.

[0028] 한편, 미국 특허등록번호 제6,565,826호에서는 중공 형성을 위해 활성탄과 같은 주형을 제올라이트 합성젤과 섞은 후, 수열합성에 의해 중공형 제올라이트를 합성하였다.

[0029] CN101618336A는 카본블랙 입자를 주형으로 사용하여 열수 결정화에 의해 MCM-22 분자체 중공 구를 제조한다. 상기 카본블랙 주형은 폴리스티렌 미소구체 주형과 비교하면 더 넓은 원료범위와 더 낮은 비용이 든다. 그러나 카본블랙 입자의 비균일성과 일반적으로 20 미크론 이상인 입자 크기 때문에 수득된 중공 구는 상대적으로 큰 입자 크기를 가지며 이에 상응하게 얇은 기공 벽을 가지므로 이러한 중공 구는 깨지기 쉽다.

[0030] 현재까지의 분자체 중공 구는 대체로 폴리머 미소구체와 카본블랙과 같은 경질 주형을 사용하였기에 제어성(controllability)이 충분치 않음을 알 수 있다. 또한, 사용된 경질 주형의 양이 상대적으로 많기 때문에 연소되기 어렵고 이러한 주형의 연소는 다량의 환경 오염물질을 야기할 수 있다.

발명의 내용

해결하려는 과제

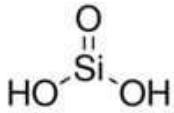
[0031] 본 발명은 합성 조건 조절에 의해 이상적인 구형에 가깝고 크기 제어가능하며 표면-친수성(hydrophilic)을 발휘하는 탄소 구(carbon spheres)를 합성하고, 상기 탄소 구의 친수성(hydrophilic) 표면을 실리카(silica)의 결정성장이 용이한 경질 주형(hard template)으로 이용하고 열수 결정화 공정을 통해 두 개의 독립적인 마이크로기공을 가진 구조의 제올라이트 중공 구를 합성하고자 한다.

과제의 해결 수단

- [0032] 본 발명의 제1양태는 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트 중공 구(zeolite hollow spheres)의 제조방법에 있어서,
- [0033] 적어도 일부 일반식 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 로 표시되는 탄수화물을 열수 탄화(hydrothermal carbonization)시켜 합성된, 친수성 표면을 가진 탄소 구(carbon sphere)를 준비하는 제1단계;
- [0034] 경질 주형으로 제1단계의 친수성 표면을 가진 탄소 구, 실리카 공급원, 및 유기주형화합물을 함유하는 제올라이트 합성젤을 준비하는 제2단계;
- [0035] 탄소 구의 친수성 표면을 경질 주형으로 한 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트 중공 구를 합성하는 제3단계; 및
- [0036] 선택적으로(optionally) 경질 주형으로 사용한 탄소 구를 제거하는 제4단계를 포함하는 것이 특징인 제올라이트 중공 구의 제조방법을 제공한다.
- [0038] 본 발명의 제2양태는 탄소 구(carbon sphere)의 친수성 표면을 경질 주형으로 한 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트 중공 구(zeolite hollow spheres)로서,
- [0039] 제올라이트 골격은 다수의 채널 또는 기공들(channels or pores)이 상호 연결된 다공성 결정질 제올라이트 물질(ordered, porous crystalline materials)이 형성하는 미세 기공을 가진 구조를 가진 것이 특징인 제올라이트 중공 구를 제공한다.
- [0040] 예컨대, 제올라이트 중공 구의 외측 평균 직경은 2 내지 15 μm 일 수 있다.
- [0042] 본 발명의 제3양태는 제2양태의 제올라이트 중공 구를 함유하는 것이 특징인 촉매, 촉매지지체, 흡착제, 이온교환제 또는 흡수체를 제공한다.
- [0043] 이때, 탄소 구(carbon sphere)가 제거 또는 제거되지 아니한 제올라이트 중공 구가 사용될 수 있다.
- [0045] 이하, 본 발명을 설명한다.
- [0046] 제올라이트는 결정 형태(morphology), 크기 및 집합/응집(aggregation/agglomeration)이 촉매 거동, 특히 촉매 활성 및 안정성에 영향을 미칠 수 있다. 도 1에 도시된 바와 같이, 반응물이 처음 고체상인 제올라이트 중공 구(hollow sphere)를 지나게 되면, 반응 중간체가 구체 안에 갇힌다. 반응 중간체가 다시 확산되어 나오기 위해서는 반드시 구체 밖으로 나와야 하는데, 이때 제올라이트의 활성 부위(active site)와 접촉할 수 있는 기회 또는 접촉할 수 있는 시간이 많아진다.
- [0048] 도 1에 도시된 바와 같은 제올라이트 중공 구를 합성하기 위해, 본 발명은 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정이 경질 주형 상에서 성장하도록, 탄소 구(carbon sphere)의 친수성 표면을 경질 주형으로 사용하는 것이 특징이다.
- [0049] 본 발명에 따라 수용액에 잘 분산되며 경질 주형(hard template) 주위로 실리카(silica)의 결정성장이 용이하도록 친수성(hydrophilic) 작용기를 가지며 이상적인 구형에 가까운 탄소 구(Carbon sphere)를 경질 주형(hard template)으로 사용하면, 제올라이트(ex, MCM-22-HS) 결정이 성장하여 매크로 기공의 골격을 형성하는 중공구를 합성할 수 있다.
- [0050] 또한, 본 발명은 친수성 표면을 가진 탄소 구(carbon sphere)를 합성하기 위해, 열수 탄화 시 친수성 작용기를 탄소 표면에 보유할 수 있고 탄소 구를 형성할 수 있는 일반식 $(\text{CH}_2\text{O})_n$ 로 표시되는 탄수화물의 열수 탄화(hydrothermal carbonization)를 이용하는 것이 또다른 특징이다.

- [0051] 본 발명은 친수성 표면을 가진 탄소 구(carbon sphere)의 공급원(source)으로 일반식 $(CH_2O)_n$ 로 표시되는 탄수화물, 예컨대 glucose, sucrose, sugars, starch, cellulose 등의 당류(saccharides)을 사용할 수 있다.
- [0052] 당류(saccharide)는 일반식 $(CH_2O)_n$ 로 표시될 수 있는, 탄소, 수소, 산소 원자로 구성된 생체분자인 탄수화물(Carbohydrate)의 단위 구조체(unit structure)이다. 따라서, 자연계에서 얻을 수 있는 당류(saccharide)는 석유기반으로 한 폴리머 보다 친환경적이며 경제적이다. 또한, 제올라이트 결정 성장을 위한 경질 주형(hard template)으로, 석유기반 폴리머 비드(Polymer beads)를 사용하는 것 보다 당류를 열수 탄화시켜 합성한 탄소 구를 사용하게 되면, 양전하(positive charge)를 띄게 하는 전처리 과정이 필요없으며, 경질 주형(hard template)의 합성과정이 단순하다.
- [0054] 문헌(*Chem. Mater.* 2010, 22, 2757-2763, Nestlike Hollow Hierarchical MCM-22 Microspheres: Synthesis and Exceptional Catalytic Properties)에 나타난 바와 같이, 여기서 사용한 카본블랙은 크기 및 모양이 균일하지 않으므로, 제올라이트 중공 구 합성시 경질 주형(Hard template)으로 사용하기 어렵다(도 2).
- [0055] 상기 문헌에서 친수성 작용기가 있어 콜로이달 실리카(colloidal silica, SiO_2)가 들러붙을 수 있다고 주장한 카본블랙과 물성이 비슷한 카본블랙(도 3c 좌측)을 PlasmaChem GmbH에서 구입하여, 상기 문헌과 유사하게 합성을 실시하였는데 문헌에 보고된 바와 같이 비슷한 중공 구체 제올라이트를 합성을 할 수 있었다(도 3c 우측). 그러나, 구입한 카본블랙 나노분말은 $570 \pm 20 \text{ nm}^2/\text{g}$ 으로 다공성이나, 친수성 작용기가 미미한 것이었다. 도 3a는 PlasmaChem GmbH 에서 구입한 카본블랙 나노분말(nanopowder)의 FT-IR 스펙트럼으로, 친수성 작용기가 거의 검출되지 않았다.
- [0056] 한편, 도 3b는 본 발명에 따라 합성 및 최종적으로 소성까지 끝난 탄소 구체(carbon sphere)에 대한 FT-IR 스펙트럼으로, 친수성 작용기들이 많이 검출되었다. 이와 같이, 상기 카본블랙(도 3a)보다, 본 발명에서 합성한 다공성(porosity)이 거의 없는 탄소 구체(carbon sphere, 도 3d 좌측)는 친수성기가 훨씬 풍부함(도 3b)에도 불구하고 콜로이달 실리카를 이용하여 상기 문헌과 동일한 조건으로 합성을 한 결과, 경질 주형에 제올라이트 결정이 잘 성장하지 못한 것을 확인하였다(도 3d 우측).
- [0057] 이는, 이러한 실험 결과들을 바탕으로 판단하건대, 상기 다공성 카본블랙에 액상의 콜로이달 실리카(colloidal silica)가 함침되었기에 주형(template) 주위에서 결정이 잘 성장할 수 있었던 것이라고 생각된다. 경질 주형 주위로 결정을 성장시키기 위해서는 주형의 기공도가 중요한 요소 중 하나이므로, 상기 문헌에서 주장한 바와 달리 콜로이달 실리카가 카본블랙의 친수성 작용기로 인해 실리카가 잘 들러붙는 것은 아니라고 생각된다. 즉, 비표면적이 $257 \text{ m}^2/\text{g}$ 이고 상당한 기공도를 가진(porous) 카본블랙의 경우 친수성 작용기가 적으나(도 3a) 기공도(porosity)가 높아 콜로이달 실리카(colloidal silica)가 카본블랙의 기공 내부로 함침되어 중공 구체 제올라이트가 형성이 될 수 있었다고 유추되며, 반면 본 발명의 탄소 구체(carbon sphere)의 경우 친수성 작용기가 훨씬 풍부하나(도 3b) 기공도가 거의 없어 콜로이달 실리카가 경질 주형 주위에서 결정화되지 못한 것으로 유추된다.
- [0058] 또한, 경질 주형(hard template) 기법으로 제올라이트를 합성할 때 중요한 점은 주형의 기공도(porosity) 및/또는 주형과 실리카 공급원(silica source)의 화학적 상호작용(chemical interaction)이라는 것을 발견하였다. 규산은 실리카와 비교하여 분자에 -OH 작용기가 있어 실리카보다 친수성 작용기가 더 많다. 본 발명에서는 주형과 화학적 상호작용을 두드러지게 하기 위해 본 발명에서 합성한 탄소 구체(도 4)와 친수성 작용기가 있는 실리카 공급원으로 규산(silicic acid)를 사용하여 제올라이트를 합성한 결과 도 5에 도시된 본 발명의 물질을 얻을 수 있었다.
- [0059] 이에 기초하여, 본 발명은 기공도는 없지만 탄소 구체(carbon sphere)의 친수성을 효과적으로 이용하기 위해 실리카 공급원으로 콜로이달 실리카 대신 규산(silicic acid)을 사용하는 것이 특징이다. 즉, 탄소 구체의 친수성 특성과 실리카 공급원(silica source)으로 친수성 작용기가 있는 물질(규산)을 사용하여 친수성 특성으로 인한 화학적 상호작용(chemical interaction, hydrogen bond)을 강화시키는 것이 본 발명의 특징이다.
- [0060] 예컨대, 본 발명은 실리카(Silica)와 탄소 구(carbon sphere)의 화학적인 상호작용(chemical interaction)을 강화하기 위해 실리카 공급원(silica source)으로 화학식 1의 규산(silicic acid)을 사용하는 것이 또다른 특징이다.

[0061] [화학적식 1]



[0062]

[0063] 따라서, 본 발명의 일구체예에서, 화학식 1의 규산과 친수성 탄소 구체를 이용하여 MCM-22 제올라이트를 합성한 결과, 도 5 및 도 8에서 보이는 중공 구체 MCM-22 (hollow sphere MCM-22, MCM-22-HS)를 합성할 수 있었다. 또한, 실시예 2와 같이, 경질 주형으로 친수성 표면을 가진 탄소 구(carbon sphere)와 실리카 공급원(silica source)으로 silicic acid(화학적식 1)를 이용하여 제올라이트 결정을 성장시키게 되면, 더 깔끔한 모폴로지(morphology)를 얻을 수 있었다(도 5).

[0065] 따라서, 본 발명에 따라, 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트 중공 구(zeolite hollow spheres)의 제조방법은,

[0066] 적어도 일부 일반식 $(CH_2O)_n$ 로 표시되는 탄수화물을 열수 탄화(hydrothermal carbonization)시켜 합성된, 친수성 표면을 가진 탄소 구(carbon sphere)를 준비하는 제1단계;

[0067] 경질 주형으로 제1단계의 친수성 및 메조기공성 표면을 가진 탄소 구, 실리카 공급원 및 유기주형화합물을 함유하는 제올라이트 합성젤을 준비하는 제2단계;

[0068] 탄소 구의 친수성 표면을 경질 주형으로 한 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트 중공 구를 합성하는 제3단계; 및

[0069] 선택적으로(optionally) 경질 주형으로 사용한 탄소 구를 제거하는 제4단계를 포함한다.

[0071] [친수성 표면을 가진 탄소 구(carbon sphere)를 준비하는 제1단계]

[0072] 문헌[*Tr Ren Energy, 2015, Vol.1, No.1, 43-56. doi: A Review of Hydrothermal Carbonization of Carbohydrates for Carbon Spheres Preparation*]의 내용은 본 명세서에 통합된다.

[0073] 열수 탄화 (Hydrothermal carbonization, HTC)는 임계점 이하의 물 매질에서 온화한 작동 조건 하에서 수행되는 열화학 변환 공정이며, 임계점은 물에서 374 °C 및 22.1 MPa에서 발생한다. HTC 절차 동안, 탄수화물 전구체 용액(the solution of carbohydrate precursors)은 일반적으로 자체 생성 압력(self-generated pressures) 하에서 130-250 °C로 가열된다. HTC에는 몇 가지 장점이 있다. 첫째, 수분 함량이 75-90 wt %로 높은 다양한 공급원을 사용할 수 있다. 둘째, HTC는 낮은 반응 온도의 물에서 작동한다. 셋째로, 생성물은 일반적으로 균일한 화학적 및 구조적 특성을 나타낸다.

[0074] 탄소 구는 수열 공정에 이어 탄화 공정을 통해 제조될 수 있다. 전구체 용액으로 부분적으로 채워진 오토 클레이브에서 수행할 수 있다. 오토 클레이브를 주어진 시간 동안 특정 온도로 가열한다. 반응 온도 및 압력은 물의 임계점 미만이다. 수득된 고체 생성물을 원심 분리에 의해 분리하고 물 및 에탄올로 세척하여 레블린 산과 같은 잔류 부산물을 제거한다.

[0075] 제1단계는 친수성 표면을 가진 탄소 구의 합성 조건을 조절하여 경질 주형의 크기, 및/또는 표면 친수성 작용기를 조절할 수 있다.

[0076] 탄소 구의 수열합성 온도는 150도 ~ 200도, 합성시간은 6시간 ~ 48시간일 수 있다. 탄소 구의 수열합성이 끝난 뒤 세척 후 건조하는 온도는 60도 ~ 110도일 수 있다.

[0077] 수열합성의 온도는 자체 생성압력(self-generated pressure)이 130 ~ 200도 범위에서 적절하게 발생할 수 있다. 온도에 따라 탄소 구체의 수율이나 구체의 직경이 미세하게 다를 수 있겠으나, 이 온도 범위에서는 물질의 근본적인 특성은 변하지 않는다. 합성시간 관련하여, 48시간 이내의 수열합성 조건에서 탄소 구체가 형성된다. 시간이 너무 길어지면 형성된 탄소 구체끼리 결합이 될 수 있는데, 이것은 이상적인 구체의 모양에 바람직하지 않다.

- [0078] 건조된 탄소 구의 소성 온도는 200도 ~ 500도, 시간은 1시간 ~ 5시간일 수 있다. 소성은 질소분위기에서 수행될 수 있다. 탄소물질이기에 공기 분위기에서 소성하면 안된다.
- [0079] 탄소 구를 소성하지 않고 다시 수열합성 분위기하 주형(template)으로 사용하게 되면, 탄소 구를 합성하는 조건과 비슷한 수열합성 환경 분위기이기 때문에, 제올라이트의 수열합성 과정에서 세척 후에도 남아있는 탄소 구체에 붙어있는 잔여물질들이 탄소 구끼리의 결합(nucleation)을 유도하여, 결국 주형끼리 결합되어 이상적인 구체의 모양에서 벗어난 형태가 합성되는 것이 관찰되었다. 소성을 거친 카본 구는 구체끼리 결합되는 현상이 없어졌다.
- [0080] 또한, 너무 높은 온도(600도 이상)에서 질소 분위기로 소성하게 되면 탄화(carbonization)가 심화되어 결정질 탄소(graphite)로 변화하는데, 결정질 탄소는 산소의 존재 하에서도 매우 높은 온도 (예를들면 700도)에서도 산화되지 않으므로, 추후 탄소 구 제거하는 과정에 문제가 발생할 수 있다.
- [0082] 탄소 구(carbon spheres)는 열수 탄화(HTC)에 의해 제어된 크기 및 표면에 산소화된 작용기를 갖는 것으로 제조될 수 있다. 추가로 높은 표면적 및 높은 열 안정성을 갖는다. 탄소 구를 제조하기 위한 다양한 방법 중에서, 열수 탄화는 온화한 작동 조건으로 인해 선호된다. 또한, 열수 탄화는 유기 용매, 계면 활성제 또는 촉매를 사용하지 않고 환경친화적인 마이크로 또는 나노 스케일 탄소 구를 합성할 수 있다.
- [0084] 적어도 일부 일반식 $(CH_2O)_n$ 로 표시되는 탄수화물의 열수 탄화(hydrothermal carbonization)에 의해 합성된 탄소 구는 친수성 비결정성 탄소(hydrophilic amorphous carbons)로, 소수성 코어부와, 카보닐기(carbonyl functional group) 및 카복실기(carboxylic acid functional group)를 가진 친수성 표면을 가진다(도 3b).
- [0085] 탄소 구(Carbon sphere)의 탄소 공급원으로, glucose, sucrose, starch, fructose 등의 당류(saccharide)를 사용할 수 있다. 당류에는 단당류(monosaccharide), 올리고당(oligosaccharide) 및 다당류(polysaccharide)가 있다. 단당류인 포도당과 다당류인 셀룰로오스에서 탄소 구를 합성하는 열수 탄화 공정을 도시한 개념도가 도 15에 예시되어 있다.
- [0087] HTC에 의해 제조된 콜로이드성 탄소 구의 크기 및 크기 분포는 처리 온도, 반응 시간 및 출발 물질의 농도에 의해 영향을 받는다.
- [0088] 콜로이드성 탄소 구 입자는 1 ~ 100 μm 크기, 바람직하게는 입자 직경이 2 내지 10 μm 일 수 있다.
- [0089] 콜로이드성 탄소 구는 보통 170-260 $^{\circ}C$ 의 온도에서 포도당의 HTC에 의해 생성될 수 있다. 포도당으로부터의 열수 탄소 형성을 위한 최소 온도는 160 $^{\circ}C$ 이고, 열수 탄화는 160 $^{\circ}C$ 이하에서 일어나지 않아 고체 잔류물이 거의 없다. 180 $^{\circ}C$ 에서 형성된 HTC 탄소는 카보닐 작용기가 풍부하다. HTC 온도를 높이면 방향족화(aromatization) 정도가 높은 열수 탄소가 발생하는데, 이는 탄화 공정의 일반적인 경향이다.
- [0090] 공정 온도는 탄소질 입자의 평균 직경 및 크기 분포에 영향을 미친다. 온도가 높을수록 입자 직경이 균일해지고 평균 크기가 더 균질해진다. 온도가 비교적 낮을 때 포도당은 천천히 분해된다. 이전 핵이 탄화를 시작하면서 새로운 핵이 형성될 수 있으며, 그 결과 성장 시간이 다르다. 따라서 온도가 낮을수록 크기 분포가 넓어진다. 온도가 상대적으로 높을 때 포도당은 매우 빠르게 분해될 수 있다. 모든 핵은 동시에 발생하여 더 균일한 평균 크기로 이어진다. 그러나 처리 온도가 너무 높으면 형성된 미소 구가 서로 융합하여 더 커질 위험이 있다.
- [0091] 단당류, 이당류, 올리고당, 다당류 등 분자량이 다양한 탄수화물은 분자량 및 농도를 조절함으로써, 탄소 구의 직경을 조절할 수 있다.
- [0092] 탄소 구의 크기는 특정 농도 범위 내에서 포도당 용액의 농도가 높아짐에 따라 증가한다. 그러나, 농도가 어느 정도 도달하면, 크기는 일정하다. 또한, 과도한 농도로 인해 입자 크기 분포가 더 커진다. 한편으로, 고농도의 탄소 미세 구는 가공 가능성이 증가한다.
- [0093] HTC는 탄수화물 (포도당, 과당, 자일로스, 자당, 셀룰로오스 및 전분), 바이오 매스, 하수 슬러지, 동물 분뇨, 도시 고형 폐기물, 농업 잔류물 및 조류와 같은 다양한 공급원이 있다. 바이오 매스의 HTC가 단순한 당류에 비해 균일한 화학 구조로 규칙적인 형태로 탄소 구를 형성하는 것은 어렵다. 탄소 공급원은 포도당 단위로 가수

분해될 수 있는 것이 바람직하다. 유사한 작동 조건 하에서, 탄소 미세 구의 직경은 사용된 당류의 유형에 의존한다. 다른 탄수화물에서 유래한 탄소 미소 구체의 평균 직경은 수크로스> 전분> 포도당의 순서를 가진다. 5탄 당계 탄수화물이 열수 탄화된 탄소 구는 6탄당계 탄수화물이 열수 탄화된 탄소구와 형태학적, 화학적 차이를 보여준다.

[0094] 6탄당 기반 단당류에 glucose, HMF, 이당류에 maltose, sucrose, 및 다당류에 amylopectin, starch이 있다.

[0095] HTC 동안 산의 형성은 불가피하여 pH 값이 ~ 3으로 낮아진다. 이 산성 조건은 HTC에서 반응 속도를 증가시키는 경향이 있는데, 이 산에서 생성된 히드로늄 이온(hydronium ion, H_3O^+)은 탈수와 HMF의 중합을 촉진하기 때문이다. pH=1.5 용액은 포도당 파괴를 증가시킬 수 있다.

[0097] 일구체예로, 제1단계는 포도당(Glucose)을 플로로글루시놀(phloroglucinol) 첨가제와 함께 수열합성(hydrothermal synthesis)하여 탄소 구 주형을 제조할 수 있다.

[0098] 플로로글루시놀을 첨가하면, 수열합성 온도, 농도, 시간의 조절로는 힘들었던 구체의 크기를 크게 변화시킬 수 있다. 또한 첨가제없이 포도당만을 수열합성 하게 되면 1마이크로미터의 작은 구체들이 땅콩모양으로 결합되어 이상적인 구체 모양이 아니나, 플로로글루시놀을 첨가하게 되면 크기가 수 마이크로미터의 이상적인 구체가 형성이 될 수 있다.

[0100] [제올라이트 합성젤을 준비하는 제2단계]

[0101] 합성 제올라이트 분자체는 적절한 산화물들의 공급원을 포함하는 수성 열수 반응 혼합물(합성 혼합물 또는 합성 젤)로부터 제조한다. 유기주형화합물은 예컨대, MWW-타입 제올라이트와 같이 목적하는 구조를 갖는 분자체의 제조를 위해 열수 반응 혼합물 중에 포함될 수 있다. 통상, 제올라이트 분자체는, 알칼리 또는 알칼리 토 금속(M)의 공급원, 나트륨 또는 칼륨, 양이온, 3가 원소 X(예: 알루미늄)의 산화물, 4가 원소 Y(예: 규소)의 산화물, 유기주형화합물 및 물을 함유하며 산화물의 몰비에 대해 하기 범위 내의 조성을 갖는 열수 반응 혼합물로부터 제조될 수 있다.

[0102] 열수 반응 혼합물 성분들은 하나보다 많은 공급원에 의해 공급될 수 있다. 열수 반응 혼합물은 회분식 또는 연속적으로 제조될 수 있다. 본 발명에서 제올라이트의 결정 크기와 결정화 시간은 사용되는 열수 반응 혼합물의 속성 및 결정화 조건에 따라 달라질 수 있다.

[0103] 본 발명의 제올라이트 합성젤은, 제올라이트의 구조를 결정짓는 경질 주형으로 제1단계의 친수성 표면을 가진 탄소 구, 실리카 공급원, 필요한 경우 알루미늄 공급원, 유기주형화합물을 함유한다. 합성젤은 용매로 물 또는 에탄올 등의 알코올을 첨가한 수용액을 사용할 수 있다.

[0104] 일반적으로, 임의 형태의 결정질 물질은 새로운 상에 대한 합성을 촉진시키는데 유리할 수 있다.

[0105] 본 발명에서 친수성 표면을 가진 탄소 구는 씨드 결정들의 역할을 수행할 수 있다. 씨드 결정들은 예컨대 생성물의 입자 크기를 제어하는데, 유기주형화합물의 필요성을 피하는데, 합성을 촉진시키는데, 및 의도된 골격 유형의 생성물의 비율을 개선시키는데 있어서 유리한 효과를 갖는다. 본 발명의 일구체예에서는 열수 반응 혼합물 중의 4면체 원소 산화물(예컨대 실리카)의 총량에 기초하여 씨드 결정의 1 내지 약 25중량%, 바람직하게는 약 1 내지 약 5중량%의 존재에 의해 촉진된다.

[0107] 실리카 공급원(silica source)은 제올라이트의 주 성분인 실리콘 전구체로서, 바람직하게는 규산(silicic acid), TEOS(tetraethyl orthosilicate, $Si(OC_2H_5)_4$), 소듐 실리케이트(sodium silicate: Na_2SiO_3) 등을 사용할 수 있다. 또한, 특별한 제한은 없지만 SiO_2 를 함유하는 젤 또는 수용액(실리카 젤 또는 워터 글래스(SiO_2+Na_2O), 실리카졸), 흙드(fumed) 실리카, 테트라에틸 오르소실리케이트(tetraethyl orthosilicate: TEOS, $Si(OC_2H_5)_4$), 테트라프로필 오르소실리케이트(tetrapropyl orthosilicate: TPOS, $Si(OC_3H_7)_4$), 등이 사용될 수 있다.

[0108] 알루미늄 공급원(aluminum source)은 알루미늄 전구체로서, 소듐 알루미늄에이트(sodium aluminate: $NaAlO_2$), 알

루미늄 이소프로폭사이드(aluminum isopropoxide: $\text{Al}(\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)_2))_3$), aluminum oxide 등을 사용할 수 있다. 또한, 특별한 제한은 없지만, 알루미늄알콕사이드(aluminum alkoxide), 알루미늄 나이트레이트(aluminum nitrate: $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$), 알루미늄 설페이트(aluminum sulfate: $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$), 염화알루미늄(AlCl_3 , aluminum chloride), 보헤마이트(AlOOH , boehmite) 및 수산화알루미늄($\text{Al}(\text{OH})_3$, aluminum hydroxide)등이 사용될 수 있다. 알루미늄 전구체는 바람직하게는 이온 교환을 통해 제올라이트 지지체에 산점이 형성될 수 있도록 알칼리금속을 포함하는 알루미늄 전구체일 수 있으며 보다 바람직하게는 Na를 포함하는 알루미늄 전구체를 사용할 수 있다.

[0109] 제올라이트 합성젤은, 본 발명의 친수성 표면을 가진 탄소 구, 실리카 공급원, 필요한 경우 알루미늄 공급원 및 유기주형화합물을 적당한 비율로 물에 녹여 침전물이 없는 겔상태의 용액을 만들어 준비할 수 있다. 합성젤은 산도 조절을 위해 소량의 NaOH가 용해된 알칼리 수용액이 사용될 수 있다.

[0110] 구조유도체(Structure directing agent, SDA)가 달라지면, 근본적인 제올라이트의 구조(종류)가 달라지게 된다.

[0111] 구조유도체(SDA)로서 유기주형화합물은 암모늄 또는 아민을 포함하는 것일 수 있으며, 구체적으로 제조하고자 하는 제올라이트 결정의 구조에 따라 테트라메틸암모늄(tetramethylammonium: TMA, $(\text{CH}_3)_4\text{N}$), 테트라에틸암모늄(tetraethylammonium: TEA, $(\text{C}_2\text{H}_5)_4\text{N}$), 테트라프로필암모늄(tetrapropylammonium: TPAOH, $(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{N}$), 테트라부틸암모늄(tetrabutylammonium: TBA, $(\text{C}_4\text{H}_9)_4\text{N}$) 등의 암모늄 양이온이 히드록사이드(hydroxide: OH), 브롬(bromine: Br), 염소(chlorine: Cl) 등의 음이온과 결합된 암모늄 염; n-부틸아민(n-butylamin: BTA, $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{NH}_2$), 에틸아민(ethylamine: ETA, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{NH}_2$), 이소프로필아민(isopropylamine: IPA, $(\text{CH}_3)_2\text{CHNH}_2$), 또는 에틸렌디아민(ethylenediamine: EDA, $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$) 등의 아민이 사용될 수 있다.

[0112] MCM-22을 포함한 MWW-타입 제올라이트 결정을 형성하기 위한 유기주형화합물로 HMI(hexamethyleneimine)을 사용할 수 있다. 또한, MCM-22 결정 합성을 위한 Si/Al 비(silicon aluminum ratio)는 10 내지 200이다.

[0114] 합성젤 준비를 위해, 경질 주형인 탄소 구, 실리카 공급원, 알루미늄 공급원, 및 유기주형화합물을 물에 혼합하는 순서는 제한이 없으나, 바람직하게는 먼저 물 또는 알칼리 수용액에 알루미늄 공급원을 녹여 수용액을 만들고 모두 녹은 것이 확인되었을 때, 실리카 공급원과 유기주형화합물을 투여하고 교반 후 경질 주형을 첨가하여 교반한다. 겔상태의 용액을 얻을 수 있고, 이 겔상태의 용액을 1시간 내지 7일, 바람직하게는 3시간 내지 24시간 동안 상온에서 교반하면서 숙성시킬 수 있다.

[0115] 혼합비는 제한이 없으나 바람직하게는 실리콘/유기주형화합물의 물비가 0.1 내지 1, 알칼리 금속/알루미늄 물비가 0 내지 5 인 혼합비로 제조한다.

[0117] [제올라이트 중공 구(zeolite hollow spheres)를 합성하는 제3단계]

[0118] 합성젤인 열수 반응 혼합물의 성분들이 다른 것과 적절하게 혼합된 후, 열수 반응 혼합물은 적절한 결정화 조건에 가해진다. 이러한 조건들은 통상적으로 열수 반응 혼합물을 승온까지 가능하게는 교반하면서 가열하는 것을 포함한다.

[0119] 제올라이트의 결정화는 반응기 용기, 예컨대 오토클레이브 내의 정적 또는 교반 조건 하에서 실시될 수 있다. 결정화 온도의 유용 범위는 사용되는 온도에서 결정화가 발생하기 충분한 시간, 예컨대 약 1 내지 약 400시간 동안 약 100 내지 약 250℃의 온도이다. 바람직하게는, 결정화 온도의 범위는 사용되는 온도에서 결정화가 발생하기 충분한 시간, 예컨대 약 1 내지 약 200시간 동안 약 135 내지 약 180℃의 온도이다.

[0120] 열수 반응은 임의 유형의 진탕, 예컨대 수평 축에 대해 용기를 교반 또는 회전시키면서(텀블링(tumbling)) 또는 진탕 없이(정적으로) 실시할 수 있다. 진탕의 속도는 0 내지 약 60rpm 일 수 있다. 이어서, 결정은 액체로부터 분리되며, 회수된다.

[0122] 본 발명은 탄소 구의 친수성 표면을 경질 주형으로 한 열수 결정화 공정을 통해 제올라이트 결정이 성장하여 때

크로 기공(macropore)의 골격(architecture)을 형성하는 제올라이트 중공 구를 합성할 수 있다.

- [0123] 제3단계는 제2단계의 합성젤을 고압 등은 반응기에 투입하여 수열합성하는 단계이다. 수열합성의 온도와 압력 및 반응시간에 따라 제올라이트의 결정화도를 조절 가능하다.
- [0124] 본 발명은, 탄소 구의 친수성 표면을 경질 주형으로 사용함으로써, 제3단계에서 형성되는, 중공 구의 벽체를 형성하는 제올라이트 골격은 다수의 채널 또는 기공들(channels or pores)이 상호 연결된 다공성 결정질 제올라이트 물질(ordered, porous crystalline materials)이 형성하는 미세 기공을 가진 구조를 가질 수 있다.
- [0125] 수열합성시 반응기 내 압력은 투입하는 합성젤의 종류와 양에 따라 결정되나, 바람직하게는 0.5 내지 10 MPa일 수 있다.
- [0126] 오토클레이브에 제올라이트 합성 용액을 담는 부피에 따라서 탄소 구체 주위로 실리카 결정의 형성에 중요한 영향을 끼칠 수 있다. 오토클레이브 내 빈 공간의 부피에 따라 수열합성 압력(self-generated pressure)이 달라지기 때문이다, 예컨대, 오토클레이브에 80%를 담았을 때 가장 깔끔한 구형 제올라이트를 얻을 수 있었다.
- [0127] 수열합성의 반응시간은 6시간 내지 20일, 바람직하게는 3일 내지 14일 일 수 있으나, 이에 제한되지는 않는다.
- [0129] 제2단계의 합성젤에서 알루미늄 전구체로 알칼리금속 함유 알루미늄 전구체를 사용하면, 상기 제3단계에서 알칼리금속-제올라이트(예, Na-제올라이트)를 얻을 수 있다. 이 경우, 본 발명에 따른 제올라이트 지지체를 제조하기 위해, 제3 단계에서 얻은 알칼리금속-제올라이트에서 알칼리금속을 양성자 이온으로 교환하고 소성하여 산점을 갖는 H-제올라이트로 전환시키는 단계를 더 포함할 수 있다.
- [0130] 예컨대, 제3단계에서 얻은 제올라이트 구조내의 알루미늄 사이트에 결합되어 있는 Na 를 ammonium nitrate(NH_4NO_3)가 용해된 수용액에서 NH_4 와 이온교환하여 메조기공 제올라이트 구조내의 알루미늄 사이트에 NH_4 가 결합된 형태의 제올라이트를 제조한 후, 이를 소성하여 H-제올라이트를 형성할 수 있다. 이때, 암모늄 나이트레이트(ammonium nitrate)의 농도는 제한이 없으나 바람직하게는 0.5 내지 2 몰 농도일 수 있다.
- [0131] 이때, 이온교환반응의 시간은 제한은 없으나, 바람직하게는 1 내지 12 시간일 수 있고, 이온교환반응의 온도는 제한은 없으나, 바람직하게는 상온 내지 90 °C 일 수 있고, 이온교환반응의 횟수는 제한은 없으나, 바람직하게는 1 내지 3회일 수 있다.
- [0133] MCM-22 중공 구(MCM-22-HS)를 합성하는 수열합성 온도는 130도 ~ 200도, 시간은 3일 ~ 14일 수 있다.
- [0134] 본 발명에 따라 silica의 결정성장이 용이하도록 친수성(hydrophilic) 표면을 가진 탄소 구(Carbon sphere)를 경질 주형(hard template)로 이용하는 경우, MCM-22 제올라이트 이외의 다른 제올라이트를 합성해서 중공 구(hollow sphere) 구조를 제조할 수 있다.
- [0136] [경질 주형으로 사용한 탄소 구를 제거하는 제4단계]
- [0137] 제4단계는 수열합성 결과물을, 바람직하게는 세척 및, 소성하여 유기주형화합물 및 경질 주형을 제거하는 단계이다. 제4단계에서 소성온도는 500 내지 700 °C 일 수 있다. 예컨대, 세척은 3차 증류수로 원심분리 혹은 여과법을 이용하고 3 내지 10회 반복 세척 후 남은 고형물을 60 내지 110 °C에서 3 내지 24시간 동안 감압 내지 상압의 조건에서 건조시킨 후 공기 중에서 400 내지 600 °C에서 소성하여 남아있는 수분, 유기주형화합물 및 경질 주형을 모두 없앤다.
- [0138] 열수 반응 혼합물의 결정화가 완료된 후, 결정질 생성물은 열수 반응 혼합물의 잔여물, 특히 이의 액체 내용물로부터 회수될 수 있다. 이러한 회수는 결정을 여과하고, 이들 결정을 물로 세척하는 것을 포함할 수 있다. 그러나, 열수 반응 혼합물의 전체 원하지 않는 잔류물을 결정으로부터 제거하기 위해, 고온 소성에 예컨대 500 °C에서 가능하게는 산소의 존재 하에서 가할 필요가 있다. 이러한 소성 처리는 결정으로부터 물을 제거할 뿐만 아니라, 결정의 구멍에서 폐색될 수 있으며 가능하게는 그 안의 이온 교환 부위를 점유하는 유기주형화합물의 잔류물을 분해하고/하거나 산화시키도록 제공된다.
- [0139] 본 발명의 일구체예에서, 결정질 MCM-22 계열 분자체는 하나 이상의 MCM-22, MCM-49, MCM-56; MCM-22 및/

또는 MCM-49 및/또는 MCM-56의 내부 성장-상; 또는 MCM-22 및/또는 MCM-49 및/또는 MCM-56의 혼합 상을 포함할 수 있다. 합성으로부터의 분자체 생성물은 추가로 여과되고, 물로 세척되고/되거나 건조될 수 있다. 결정화에 의해 형성된 결정질 분자체는 회수되고, 200℃ 초과, 바람직하게는 300℃ 이상, 더 바람직하게는 400℃ 이상, 가장 바람직하게는 500℃ 이상의 온도에서 산화 대기(예컨대, 0 kPa-a 초과의 산소 분압을 갖는 기체, 또는 공기) 하에서 암모늄 염(예컨대, 암모늄 하이드록사이드, 암모늄 나이트레이트, 암모늄 클로라이드, 암모늄 설페이트, 암모늄 포스페이트, 암모늄 카보네이트, 또는 이들의 임의의 조합)과의 이온-교환 및/또는 하소와 같은 추가 처리에 가해질 수 있다.

[0140] MCM-22-HS의 수열합성이 끝난 뒤 세척 후 건조하는 온도는 60도 ~ 110도일 수 있다. 건조된 파우더를 소성하는 온도는 400도 ~ 600도, 시간은 2시간 ~ 24시간일 수 있다.

[0142] [본 발명에 따라 제올라이트 결정이 성장하여 매크로 기공의 골격을 형성하는 제올라이트 중공 구]

[0143] 수분, 유기주형화합물 및 경질 주형을 모두 없앤 제올라이트 분자체의 전체 표면적은 흡착-탈착을 사용하는 브라우너-에메트-텔러(BET) 방법에 의해 측정할 수 있다(액체 질소의 온도, 77K). 내부 표면적은 BET 측정의 t-플롯을 사용하여 계산할 수 있다. 외부 표면적은 BET 측정에 의해 측정된 전체 표면적으로부터 내부 표면적을 뺀 것으로서 계산한다.

[0144] 본 발명의 제올라이트 중공 구(소성 후)는 $450\text{m}^2/\text{g}$ 초과, 바람직하게는 $475\text{m}^2/\text{g}$ 초과, 더 바람직하게는 $500\text{m}^2/\text{g}$ 초과, 더욱더 바람직하게는 $600\text{m}^2/\text{g}$ 초과의 바람직한 총 표면적(외부와 내부 표면적의 합, BET 방법에 의해 측정함)을 특징으로 할 수 있다.

[0145] MCM-22는 원래 framework 내부에 메조기공이 존재하는 제올라이트이며, 매크로 기공의 골격을 형성하는 과정에서 메조기공이 추가적으로 형성될 수도 있지만 본 발명의 일구체예에서 합성된 MCM-22 타입 중공 구의 BET 분석(알곤 물리흡착)을 검토해 본 결과, 추가적인 메조기공의 형성은 관측되지 않았다.

[0147] [본 발명의 제올라이트 중공 구의 성형 및 이의 용도]

[0148] 본 발명의 제올라이트 중공 구는 촉매, 촉매지지체, 흡착제, 이온교환제 또는 흡수체로 사용될 수 있다.

[0149] 제올라이트계 분자체는 흡착제 및 촉매 지지체로서 사용되어 왔다. 다양한 성형 기술, 예컨대 분무 건조, 프릴링(prilling), 펠릿화 및 압출이 있으며, 예컨대 구형 입자, 압출물, 펠릿, 및 촉매, 흡착 및 이온 교환에 사용하기 위한 미세공 및 다른 유형의 다공성 물질 모두의 태블릿(Tablet)의 형태로 거대구조물을 제조하는데 사용되어 오고 있다.

[0150] 본 발명의 제올라이트 중공 구의 원래의 금속 양이온은 당해 분야에 잘 공지된 기술에 따라 적어도 부분적으로는 다른 양이온과의 이온 교환에 의해 대체될 수 있다. 바람직한 대체 양이온은 금속 이온, 수소 이온, 수소 전구체, 예컨대 암모늄, 이온 및 이들의 혼합물을 포함한다. 특히 바람직한 양이온은 특정 탄화수소 전환 반응을 위한 촉매 활성화에 적합한 것이다. 이들은 수소, 회토류 금속, 및 주기율표의 1 내지 17족, 바람직하게는 2 내지 12족의 금속을 포함한다.

[0152] 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체는 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체일 수 있으며, 유기 화합물 전환 공정에서 흡착제로서 또는 촉매로서 사용되는 경우 일반적으로 적어도 부분적으로 탈수되어야 한다. 이는 공기 또는 질소와 같은 대기, 및 대기압, 대기압 미만의 기압 또는 대기압 초과의 기압에서 예컨대 30분 내지 48시간 동안 200 내지 595℃와 같은 온도까지 가열함으로써 실시될 수 있다. 탈수 정도는 48시간 동안 유동 건조 질소 하에서(수증기의 0.001 kPa 분압 미만) 595℃에서 분자체 샘플의 총 중량 손실과 비교되는 중량 손실의 백분율에 의해 측정된다. 또한, 탈수는 단지 실리케이트를 진공 하에서 대체함으로써만 실온(약 25℃)에서 실시될 수 있지만, 충분한 양의 탈수를 획득하기 위해서는 더 긴 시간이 요구된다.

[0153] 촉매로서 사용될 경우, 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체, 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체는 일반적으로 임의의 유기 구성성분의 일부 또는 전부를 제거하기 위해 열 처리에 가해져야 한다. 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체, 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체는 또한 수소화 성분, 예컨대 텅스텐, 바나듐, 몰리브덴,

레늄, 니켈, 코발트, 크롬, 망간, 또는 귀금속, 예컨대 백금 또는 팔라듐과의 친밀한 조합시 촉매로서 사용될 수 있으며, 이때 수소-탈수소 기능이 실행하게 된다. 이러한 성분은 동시-결정화에 의하거나, 제13 족 원소, 예를 들면 알루미늄이 구조물에 존재하도록 조성물 내로 교환되거나, 그 안에 함침되거나, 이와 친밀하게 물리적으로 혼합함으로써 조성물에 존재할 수 있다. 이러한 성분은 예컨대, 백금의 경우, 실리케이트를 백금 금속-함유 이온이 함유된 용액으로 처리함으로써 안에 또는 그 위에 함침될 수 있다. 따라서, 이 목적에 적합한 백금 화합물로는 염화백금산, 염화제 1 백금, 및 백금 아민 착체가 함유된 다양한 화합물이 포함된다.

[0154] 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체, 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체, 특히 이의 금속, 수소 및 암모늄 형태는 열 처리에 의해 다른 형태로 유리하게 전환될 수 있다. 이 열 처리는 일반적으로 370°C 이상의 온도에서 1 분 이상의 기간 동안 일반적으로는 1000시간 이하의 기간 동안 이들 형태들 중 하나를 가열함으로써 실시된다. 대기압 미만의 압력이 열 처리에 사용될 수 있지만, 편의상 대기압이 바람직하다. 열 처리는 약 925°C 이하의 온도에서 실시될 수 있다. 열 처리된 생성물은 특정 탄화수소 전환 반응의 촉매 작용에서 특히 유용하다. 열 처리된 생성물, 특히 이의 금속, 수소 및 암모늄 형태는, 특정 유기물의 촉매 작용, 예컨대 탄화수소 전환 반응에 특히 유용하다.

[0155] 본 발명의 제올라이트 중공 구는 다양한 입자 크기로 형상화될 수 있다. 일반적으로, 입자는 분말, 과립 또는 성형품, 예컨대 압출물의 형태로 존재할 수 있다. 촉매가 예컨대 압출에 의해 몰딩되는 경우, 결정은 건조되기 전에 압출될 수 있거나, 또는 부분적으로 건조된 후, 압출될 수 있다.

[0156] 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체, 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체는 예컨대 본 발명의 결정질 분자체에 대해 차별적인 수착(sorption) 특성들을 갖는 기상 또는 액상의 성분들의 혼합물로부터 하나 이상의 성분을 분리하기 위한 흡착체로서 사용될 수 있다. 따라서, 하나 이상의 성분은, 본 발명의 결정질 분자체에 대해 차별적인 수착 특성들을 갖는 성분들의 혼합물로부터, 상기 혼합물을 본 발명의 결정질 분자체와 접촉시켜 임의적으로 하나의 성분을 수착함으로써 부분적으로 또는 실질적으로 전체를 분리할 수 있다.

[0157] 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체, 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체는 다양한 공정, 예컨대 분리 공정 및 탄화수소 전환 공정에서 촉매로서 유용하다. 이때, 하나 이상의 다른 촉매적 활성 물질(예컨대, 다른 결정질 촉매)과 조합하여 사용할 수도 있다.

[0158] 분리 공정 및 탄화수소 전환 공정의 비제한적인 예로는, (i) 장쇄 올레핀(예컨대, C₁₄ 올레핀)을 사용하여서 장쇄 알킬 방향족을 수득하며, 후속적으로는 설폰화되어 합성 세제를 수득할 수 있는 방향족 탄화수소(예컨대, 벤젠)의 알킬화, (ii) 단쇄 알킬 방향족 화합물을 수득하는, 기상 올레핀을 사용하는 방향족 탄화수소의 알킬화; (iii) 특히 모노- 및 다이-알킬레이트를 수득하는, C₅ 올레핀이 함유된 연료 기체를 사용하는, 상당량의 벤젠과 톨루엔이 함유된 리포메이트의 알킬화, (iv) 알킬화된 방향족 운할 베이스 원료를 수득하는, 장쇄 올레핀(예컨대, C₁₄ 올레핀)을 사용하는 방향족 탄화수소(예컨대, 벤젠, 톨루엔, 자일렌 및 나프탈렌)의 알킬화, (v) 장쇄 알킬 페놀을 수득하는, 올레핀 또는 등가 알콜을 사용하는 페놀의 알킬화, (vi) 경질 파라핀의 올레핀 및 방향족 화합물로 전환, (vii) 경질 올레핀의 가솔린, 증류물 및 운할유 탄화수소로의 전환, (viii) 약 260°C 초과의 초기 비점을 갖는 탄화수소 스트림을 최상급 증류물 및 가솔린 비점 생성물로 개량하기 위한 2단계 수소첨가분해, (ix) 수소첨가분해/탈락스의 조합 공정, (x) 혼합된 에터를 수득하는, 올레핀과의 알콜의 반응, 예컨대 메틸-t-부틸 에터(MTBE) 및/또는 t-아밀 메틸 에터(TAM)를 수득하는 아이소부텐 및/또는 아이소펜텐과의 메탄올의 반응, (xi) 동시-공급물(co-feed)로서 C₉+ 방향족 화합물을 사용하는 톨루엔 불균등화(disproportionation), (xii) 아이소부틸 벤젠을 프로필렌 옥사이드와 반응시켜서 중간체 2-(4-아이소부틸페닐)프로판올을 수득한 후, 상기 알콜을 산화시켜 상응하는 카복실산을 수득하는 약학적-활성 화합물 2-(4-아이소부틸페닐)프로피온산(즉, 이부프로펜)의 제조, (xiii), 염료의 제조에서 아민을 헤테로사이클릭 섬유-반응성 성분들과 반응시킬 때 산-결합체로서 사용하여 실제적 염-부재 반응성 염료-함유 용액을 제조함, (xiv) TDI가 존재한다면 이성질체들로부터 2,6-TDI를 분리시키기 위한 흡수제, (xv) 이성질체들로부터 2,4-TDI를 분리시키기 위한 흡수제, (xvi) 메탄올의 가솔린으로의 촉매적 전환으로부터 수득된 90 내지 200°C+ 기저 분획물의 듀렌 함량을 감소시키는 공정 등이 있다.

[0160] 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체, 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체는 벤젠 알킬화, 이어서 알킬벤젠 하이드로퍼옥사이드의 형성, 및 상기 알킬벤젠 하이드로퍼옥사이드의 페놀 및 케톤으로의 분할을 통해 진행되는 페놀 및 케톤의 동시 제조 공정에서 사용될 수 있다. 즉 벤젠 알킬화에서 사용된다. 이러한 공정의 예는 벤젠

및 프로필렌이 페놀 및 아세톤으로 전환되거나, 벤젠 및 C₄ 올레핀이 페놀 및 메틸 에틸 케톤으로 전환되거나, 벤젠, 프로필렌 및 C₄ 올레핀이 페놀, 아세톤 및 메틸 에틸 케톤으로 전환되거나(이 경우, 이어서, 페놀 및 아세톤의 비스-페놀-A로의 전환이 가능하다), 벤젠이 페놀 및 사이클로헥산온으로 전환되거나, 또는 벤젠 및 에틸렌이 페놀 및 메틸 에틸 케톤으로 전환되는 공정들을 포함한다.

[0161] 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체, 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체는 모노알킬벤젠에 대한 선택성이 요구되는 벤젠 알킬화 반응에 유용하다. 더욱이, 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체, 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체는 선형 뷰텐이 풍부한 벤젠 및 C₄ 올레핀 공급물로부터 s-뷰틸벤젠을 선택적으로 생성시키는데 특히 유용하다.

[0162] 본 발명의 제올라이트 중공 구의 벽체, 바람직하게는 MCM-22 계열 분자체는 또한 트랜스알킬화, 예컨대 폴리알킬벤젠 트랜스알킬화에 유용한 촉매이다.

[0163] 다수의 촉매의 경우, 사용되는 온도 및 다른 조건에 대해 저항적인 다른 물질과 함께 본 발명의 제올라이트 중공 구를 유기 전환 공정에 혼입시키는 것이 바람직하다. 이러한 물질은 활성 및 비활성 물질 및 합성 또는 천연 제올라이트, 뿐만 아니라 무기 물질, 예컨대 클레이, 실리카 및/또는 금속 산화물(예: 알루미늄)을 포함한다.

발명의 효과

[0164] 본 발명에 따라 두 개의 독립적인 마이크로 기공을 가진 구조의 제올라이트(바람직하게는 MCM-22 계열 분자체) 중공 구는 촉매, 흡착제 등 다양한 용도로 사용될 수 있다. 예컨대, 알킬화, 톨루엔 불균화반응, 자일렌 이성화반응(xylene isomerization)에 탄화수소 전환용 촉매로 사용될 수 있다.

도면의 간단한 설명

[0165] 도 1은 제올라이트 중공 구(Hollow sphere)의 구조에서 일어날 수 있는 반응을 예시한 개념도이다.

도 2는 문헌(Chem. Mater. 2010, 22, 2757-2763, Nestlike Hollow Hierarchical MCM-22 Microspheres: Synthesis and Exceptional Catalytic Properties)에 합성한 카본블랙(a) 및 이를 주형으로 사용한 소성된 생성물(b)의 SEM 사진이다.

도 3a는 PlasmaChem GmbH 에서 구입한 카본블랙 나노분말(nanopowder)의 FT-IR 스펙트럼; 도 3b는 Carbon sphere의 FT-IR spectra; 도 3c는 PlasmaChem GmbH 에서 구입한 카본블랙 나노분말(좌측) 및 이를 주형으로 사용하고 콜로이드성 실리카(colloidal silica)를 조합하여 합성한 MCM-22-HS (우측)의 SEM 사진; 도 3d는 실시예 1에서 합성한 탄소 구체(좌측) 및 이를 주형으로 사용하고 콜로이드성 실리카(colloidal silica)를 조합하여 합성한 MCM-22-HS (우측)의 SEM 사진이다.

도 4a는 실시예 1에서 제조된 구형 탄소체(carbon spheres, CS)의 사진이고, 도 4b는 실시예 1에서 제조된 구형 탄소체의 SEM 이미지이다.

도 5는 실시예 2에서 제조된 Na-MCM-22-HS의 SEM 이미지이다.

도 6은 Conventional MCM-22 및 실시예 2에서 제조된 MCM-22-HS의 SEM 이미지이다.

도 7는 실시예 2에서 제조된 MCM-22-HS의 SEM-EDS이다.

도 8은 실시예 2에서 제조된 MCM-22-HS의 TEM 이미지이다.

도 9a는 실시예 2에서 제조된 MCM-22(P)/CS 및 경질 주형 없이 제조된 MCM-22(P)를 비교한 XRD 이고, 도 9b는 실시예 2에서 제조된 Na-MCM-22-HS 및 MCM-22를 비교한 XRD 이다.

도 10a는 실시예 2에서 제조된 Na-MCM-22-HS 및 MCM-22를 비교한 알곤 물리흡착 등온선(Ar physisorption isotherms)이고, 도 10b는 알곤 물리흡착 분석을 바탕으로 계산한 Na-MCM-22-HS 및 MCM-22의 마이크로 포어 분포도이다.

도 11은 실시예 2에서 제조된 Na-MCM-22-HS와 MCM-22의 겉보기 밀도를 비교한 사진이다.

도 12는 문헌 (Catal. Sci. Technol. 2017, 7, 560, Facile fabrication of ZSM-5 zeolite hollow spheres for catalytic conversion of methanol to aromatics)에서 Na⁺EDTA와 n-butylamine을 soft template로 사용하

여, 제조된 ZSM-5-h hollow spheres의 SEM(a-c) 및 TEM(d-f) 이미지이다.

도 13은 문헌(Chem. Commun., 2000, 2161-2162, Fabrication of hollow zeolite spheres)에서 Polymer beads를 template로 사용하여, Hollow zeolite spheres의 제조공정 개념도이다.

도 14는 문헌(Chem. Commun., 2000, 2161-2162, Fabrication of hollow zeolite spheres)에서 Polymer beads를 template로 사용하여 제조된 Hollow zeolite spheres의 SEM 이미지이다.

도 15는 글루코즈와 셀룰로오스에서 탄소 구를 합성하는 열수 탄화 공정을 도시한 개념도이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

[0166] 이하, 본 발명을 실시예를 통하여 보다 구체적으로 설명한다. 다만, 하기 실시예는 본 발명의 기술적 특징을 명확하게 예시하기 위한 것일 뿐 본 발명의 보호범위를 한정하는 것은 아니다.

[0168] [재료]

[0169] D-(+)-글루코즈(G8270), phloroglucinol(79330)(melting point: 219℃)는 시그마 알드리치에서 구매하여 사용하였다.

[0171] 실시예 1

[0172] (1-1) Glucose + phloroglucinol (1:1 mol) 0.5 M 용액 제조 단계,

[0173] (1-2) Teflon-lined autoclave에 80% 채우는 단계,

[0174] (1-3) 200 ℃, 12시간 수열합성(hydrothermal synthesis) 및 수열합성 종료 후 급냉(quenching) 단계,

[0175] (1-4) 세척, 원심분리 후 걸러진 용액이 투명해질 때까지 반복하는 단계,

[0176] (1-5) 밤샘 건조하는 단계, 및

[0177] (1-6) 질소 분위기에서 소성하여 구형의 탄소체 주형을 정제하는 단계.

[0178] 상기 단계들을 통해 얻어진 검은 파우더를 'CS'로 명명하고, 이의 사진 및 SEM 이미지를 도 4에, 이의 FT-IR 스펙트럼을 도 3a에 도시하였다.

[0179] 이로부터, 실시예 1에서 -OH, C=O와 같은 친수성기를 가진 구형 탄소체가 합성된 것을 확인하였다.

[0181] 실시예 2

[0182] (2-1) NaAlO₂ (56% Al), NaOH 을 증류수에 녹이는 단계,

[0183] (2-2) 용액이 투명해지면 규산(silicic acid), HMI(hexamethyleneimine) 투여하는 단계,

[0184] (2-3) 30분 교반 뒤, 실시예 1에서 합성된 구형 탄소체(carbon sphere)를 용액의 10 wt%만큼 투여 후 밤새(overnight) 교반하는 단계, (이때 용액(solution)의 몰 비는 SiO₂ : 0.066 Al³⁺ : 0.250 Na⁺ : 0.5 HMI : 45 H₂O 임)

[0185] (2-4) Teflon-lined autoclave에 채우고, Teflon ball (agitator)를 첨가하는 단계,

[0186] (2-5) 150 ℃, 7일간 수열합성(hydrothermal synthesis) (rotating system)을 수행하고, 끝나면 급냉하는 단계,

[0187] (2-6) 물+에탄올로 세척, 원심분리 후 원심분리 된 용액의 pH가 9 이하로 떨어질 때까지 반복하는 단계,

[0188] (2-7) 밤새 건조하는 단계.

- [0189] (2-8) 580 °C에서 air flow로 12시간 소성하는 단계.
- [0191] (2-7) 단계들을 통해 얻어진 합성물을 'MCM-22(P)/CS' 로 명명하고, (2-8) 단계들을 통해 얻어진 합성물을 'Na-MCM-22-HS' 로 명명하였다.
- [0193] **비교예 1**
- [0194] 실시예 1에서 합성된 구형 탄소체(carbon sphere)를 첨가하는 단계를 제외하고 실시예 2와 동일한 방법을 수행하여 MCM-22를 제조하였다.
- [0195] 도 6은 비교예 1에서 제조된 MCM-22 및 실시예 2에서 제조된 MCM-22-HS의 SEM 이미지를 비교한 것이다. 도 6으로부터 일반적인 MCM-22 제올라이트 입자들이 구체의 표면 골격을 형성하는 것을 확인하였다.
- [0196] 'Na-MCM-22-HS'의 SEM-EDS 이미지를 도 7에, TEM 이미지를 도 8에 도시하였다.
- [0197] 도 7로부터 제올라이트 입자들이 중공 구체의 골격을 형성하는 것을 확인하였다. 나아가, 도 8에서는 MCM-22 제올라이트 입자들이 중공 구체의 골격을 형성하는 것을 확인하였고, 내부가 투명하게 비치는 것을 보아 구체의 내부는 비어있는 것을 확인하였다.
- [0198] MCM-22는 특이하게 수열합성이 끝난 직후에는 완전한 MCM-22 구조를 이루고 있지 않은데, 이 상태의 물질을 MCM-22 precursor (MCM-22(P)로 약칭) 라고 주로 칭한다. 이것을 산소 존재 하에서 소성하게 되면 내부 유기주형화합물과 같은 잔여물질들이 제거되고 제올라이트 내부 결합들이 더욱 견고해지며 완전한 MCM-22 구조가 형성되는데, 이것을 MCM-22라고 칭한다.
- [0199] 상대(counter) 양이온의 종류에 따라 달라지지만 수열합성에 첨가한 양이온은 sodium 이므로 Na form MCM-22(Na-MCM-22 로 약칭)로 칭한다.
- [0200] 수열합성이 끝난 직후 MCM-22(P) 입자들이 탄소 구체에 붙어있는 상태이므로 MCM-22(P)/CS 라고 명명하였다. 또한 precursor가 완전한 구조를 이루는 과정은 산소(공기) 분위기에서 열처리하는 것이므로, 탄소 구체 또한 같이 제거되는 효과를 얻을 수 있다. 따라서, 파우더의 색깔변화(도 9a 및 도 9b의 사진)로부터 MCM-22(P)에서 Na-MCM-22로 전이되는 과정과 탄소 구체가 제거되는 과정은 동시에 일어나는 것이라고 할 수 있다.
- [0201] 도 9a로부터, MCM-22(P)/CS는 MCM-22(P)와 동일한 결정 구조를 발휘함을 확인하였다.
- [0202] 도 9b로부터 Na-MCM-22-HS 역시 MCM-22와 동일한 결정 구조를 발휘함을 확인하였다. 따라서, 실시예 2에서 합성한 물질은 경질 주형을 포함하여 합성하였음에도 MCM-22라고 알려져 있는 기준 물질과 동일한 XRD 스펙트럼이 관측되었기에 MCM-22 제올라이트 라고 지칭할 수 있다.
- [0203] 도 9a와 도 9b의 XRD pattern을 비교해 보면, MCM-22(P) 상태의 경우 결정성이 약간 미미하다가 MCM-22 상태로 소성을 완료하였을 때 결정성이 두드러지는 것을 확인할 수 있다. 이것은 MCM-22의 고유 특성이다. 즉, 실시예 2의 결과물(빨간선)은, 경질 주형을 첨가하더라도 결정성에는 reference(검은색)와 비교하여 특이점이 없으며, 이 제올라이트는 MCM-22 고유의 XRD pattern을 띄고 있다.
- [0204] 도 7는 실시예 2에서 제조된 MCM-22-HS의 SEM-EDS이다.
- [0205] EDS 분석은 물질의 원소 분포를 확인할 수 있는데, 제올라이트의 기본 구성원소인 Si, Al, Na, O가 골고루 분포하고 있다는 것을 보여준다. 또한 Si, Al 원자의 비율을 측정해 본 결과 원래 목표하였던 15에 근사하여 합성이 되었다.
- [0207] 도 10a는 비교예 1의 일반적인 MCM-22과 실시예 2에서 제조된 MCM-22-HS의 비표면적, 기공 특성을 분석하기 위해 실시한 알곤의 물리흡착 분석의 등온선(Ar physisorption isotherm)이다. 이 분석에서 계산된 물질의 비표면적, 내부 기공의 부피를 정리한 것이 표 1이다.

표 1

[0208]

Sample	$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$S_{\text{ext}}^{\text{a}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{total}}^{\text{b}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$	$V_{\text{micro}}^{\text{c}} (\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1})$
MCM-22	501	124	0.49	0.19
MCM-22-HS	454	113	0.31	0.17

[0209]

^a calculated by *t*-plot method

[0210]

^b calculated by DFT method

[0211]

^c calculated by H-K method

[0213]

표 1로부터, 비표면적/외부 표면적의 비율이 유사하며 MCM-22와 MCM-22-HS의 texture properties는 비슷한 값을 보인다.

[0214]

이는 경질 주형을 첨가하더라도 제올라이트의 결정구조에는 영향을 끼친 것이 아니기 때문에 내부 마이크로 기공은 일반적인 MCM-22와 유사한 특성을 지닌다고 볼 수 있다.

[0215]

도 10b는 알곤 물리흡착 분석에서 기반하여 마이크로 기공의 분포를 그린 그래프이다. 일반적인 MCM-22와 합성한 MCM-22-HS의 마이크로 기공 분포는 동일한 것을 확인하였다.

[0216]

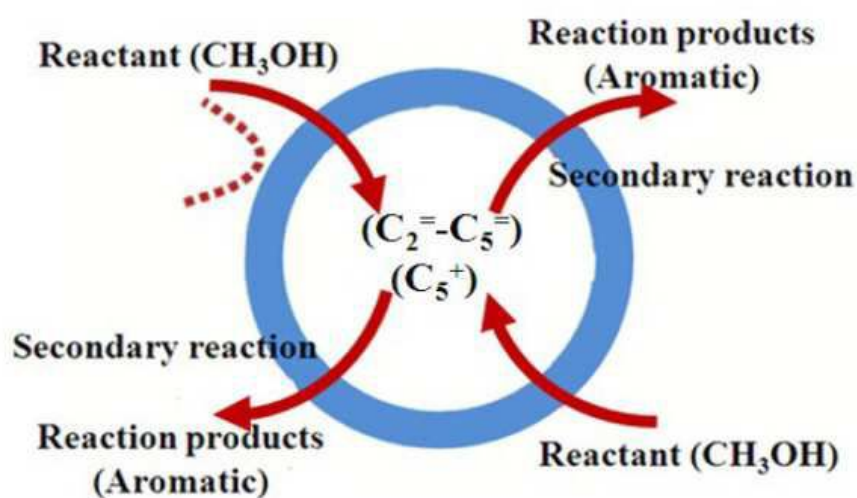
요컨대, 표 1 및 도 10로부터 MCM-22 및 실시예 2에서 제조된 MCM-22-HS는 제올라이트의 결정에 의해 형성되는 미세기공에 의해 발휘되는 기공 분포가 유사하다는 것을 알 수 있다.

[0217]

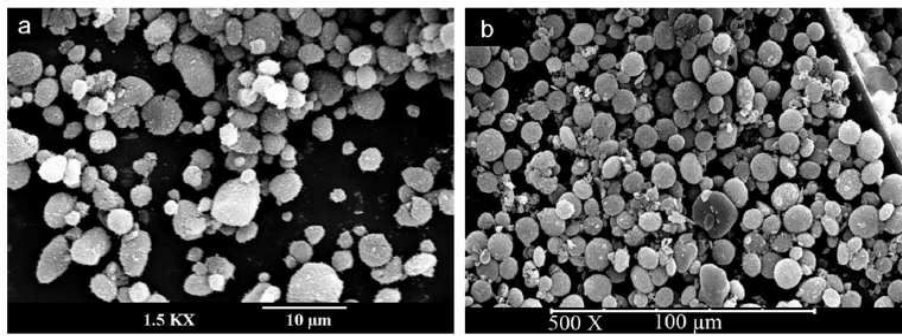
실시예 2의 MCM-22-HS 중공구는 입자가 매크로기공을 이루고 있기 때문에, 겔보기밀도는 일반 MCM-22보다 훨씬 낮을 것이라고 예측할 수 있으며, 실제로 측정하였을 때 도 11에 도시된 바와 같이, 일반 MCM-22보다 MCM-22-HS 중공구의 겔보기밀도가 약 1/3 수준으로 낮아진 것을 확인하였다.

도면

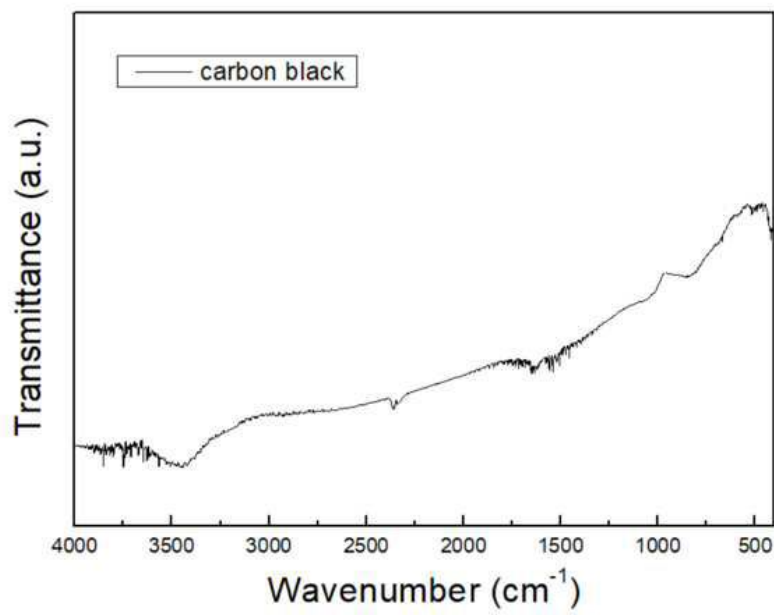
도면1



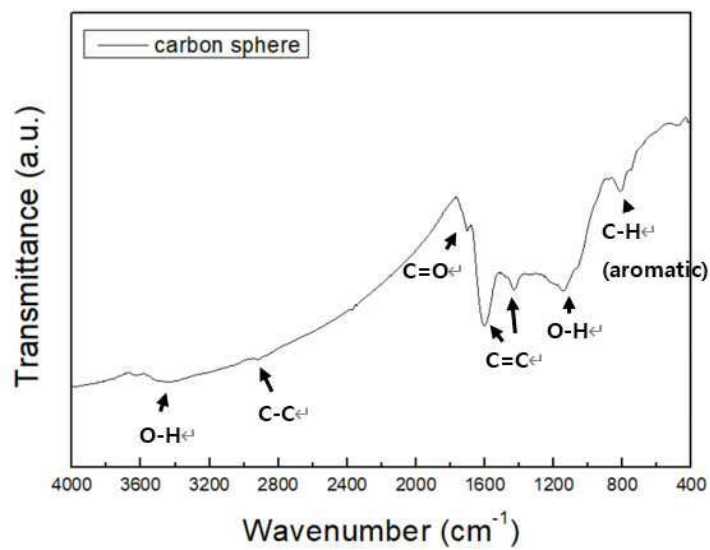
도면2



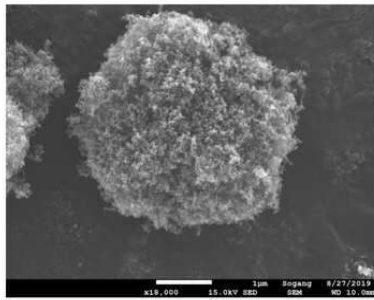
도면3a



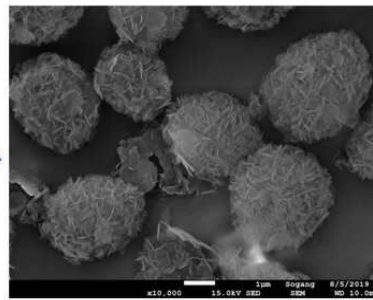
도면3b



도면3c

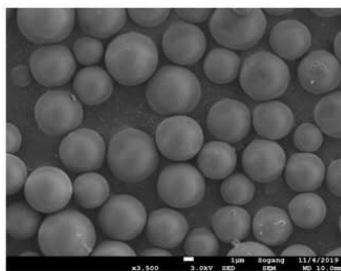


Carbon black의 SEM image

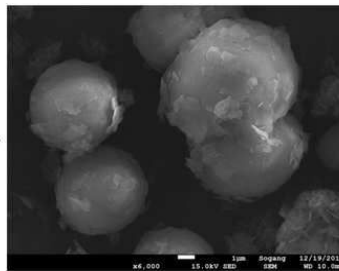


Na-MCM-22-HS의 SEM image

도면3d



Carbon sphere의 SEM image

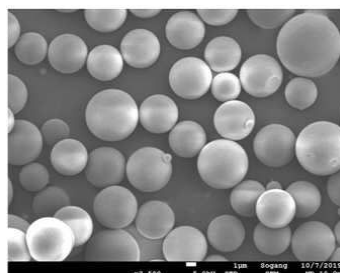
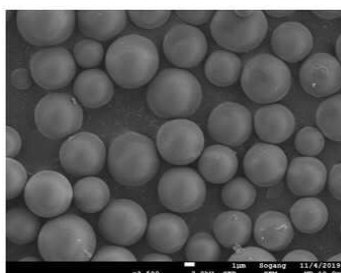


Na-MCM-22-HS의 SEM image
(silica source = LUDOX AS-40 colloidal silica)

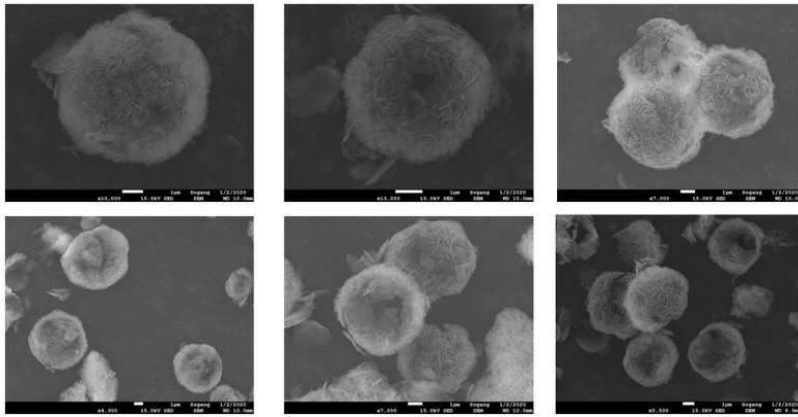
도면4a



도면4b



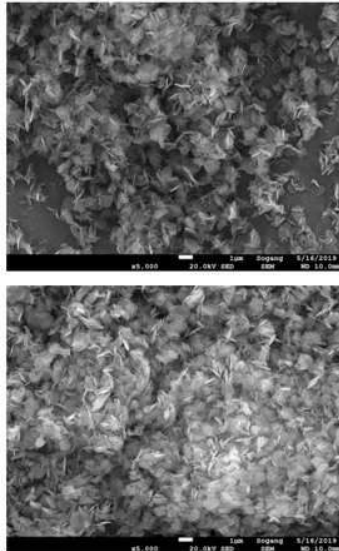
도면5



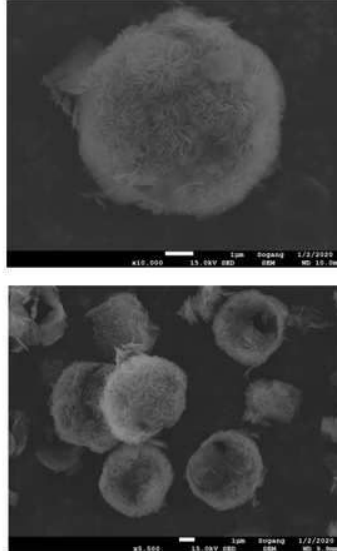
Na-MCM-22-HS (silica source = silicic acid)

도면6

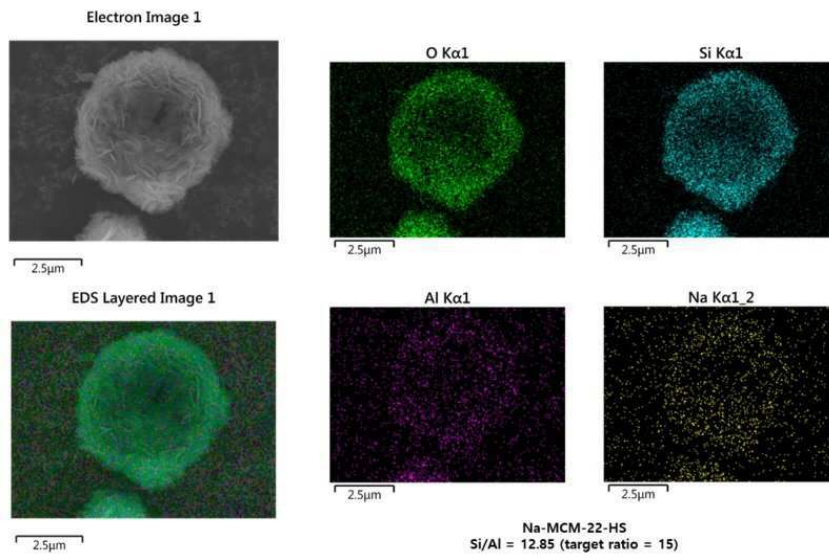
Conventional MCM-22



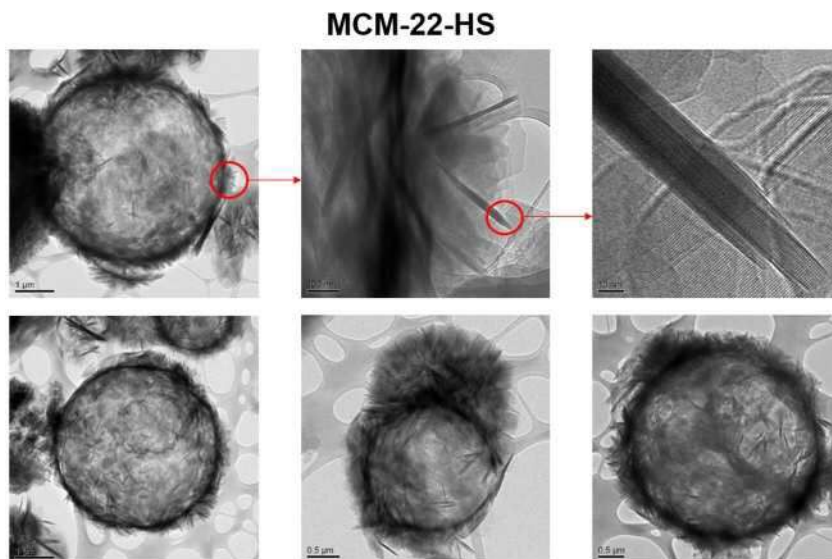
MCM-22-HS



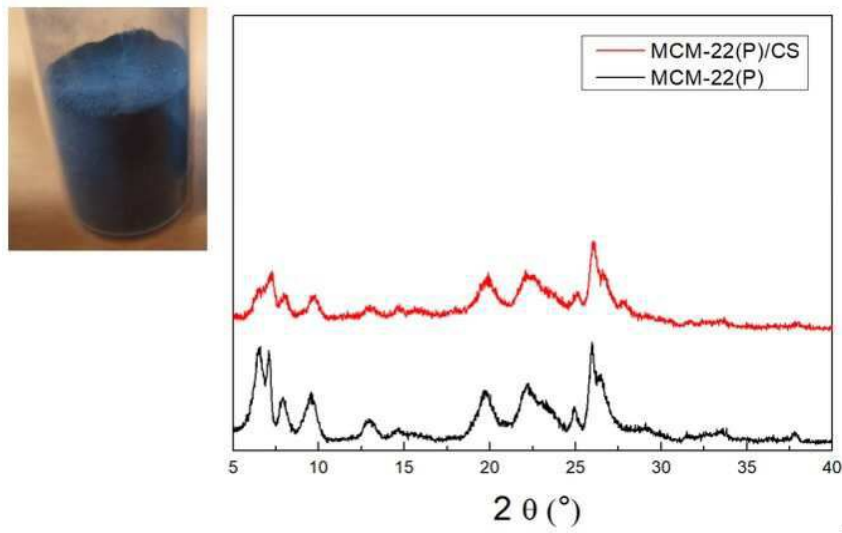
도면7



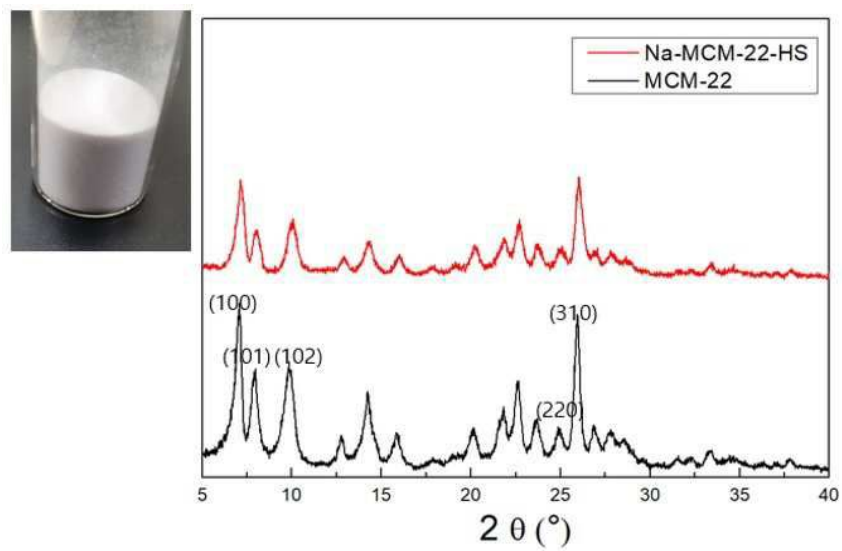
도면8



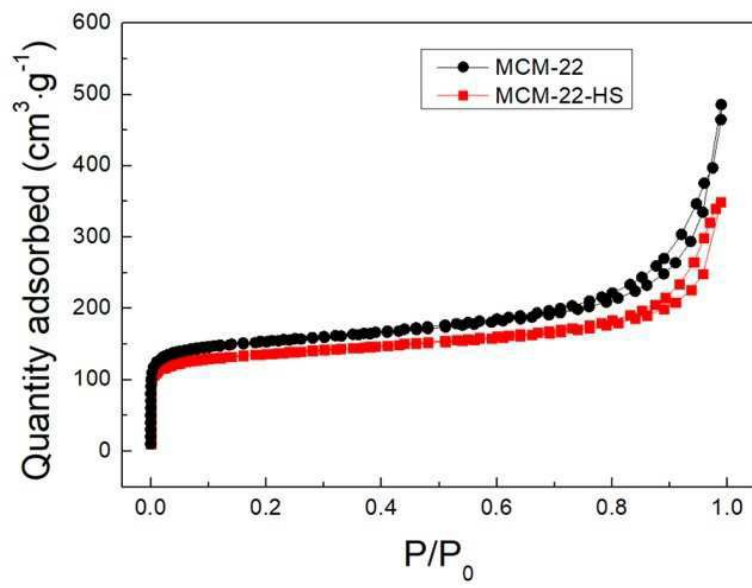
도면9a



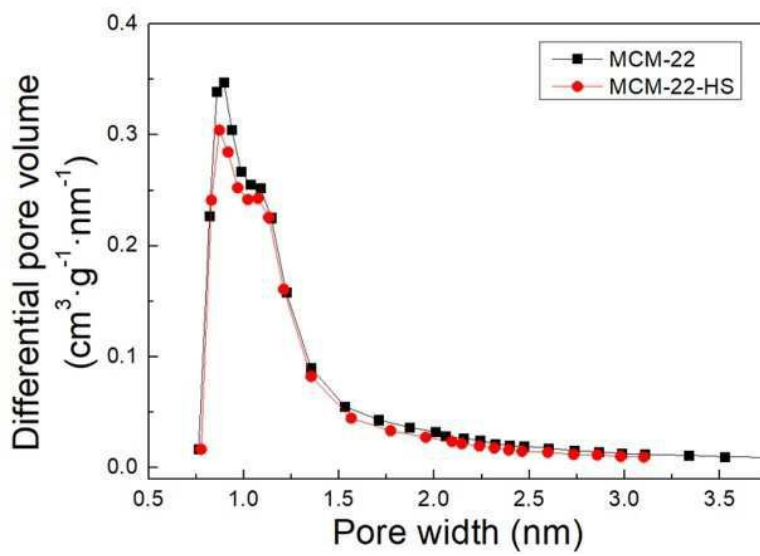
도면9b



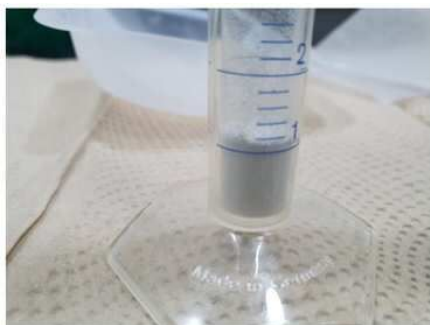
도면10a



도면10b



도면11

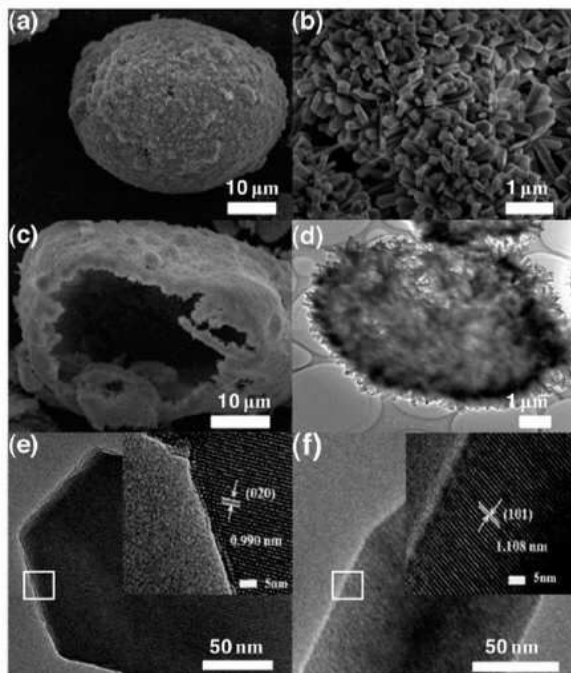


Na-MCM-22
0.4 g / 1.1 cm³ = 0.36 g/cm³

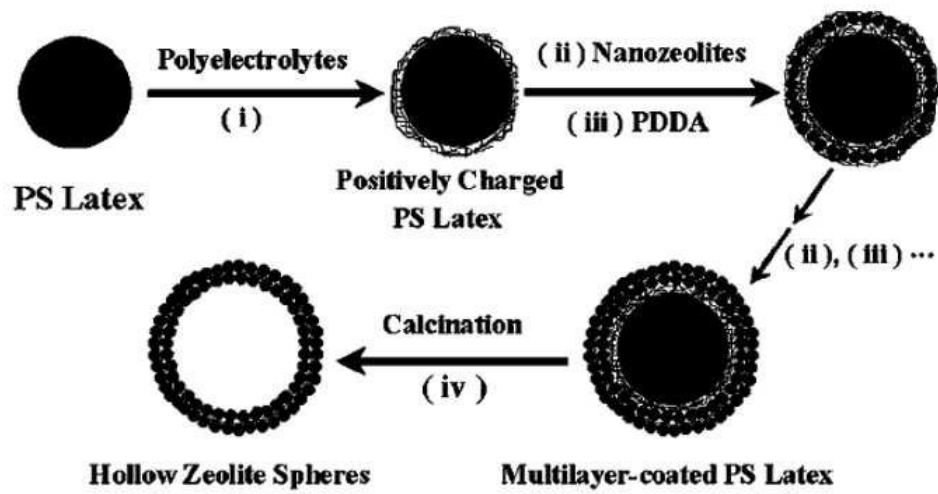


Na-MCM-22-HS
0.15 g / 1.1 cm³ = 0.13 g/cm³

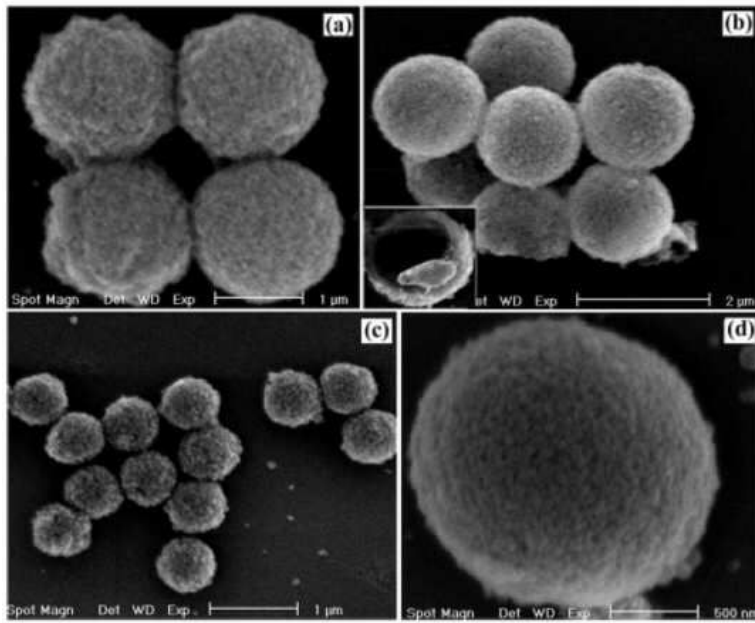
도면12



도면13



도면14



도면15

